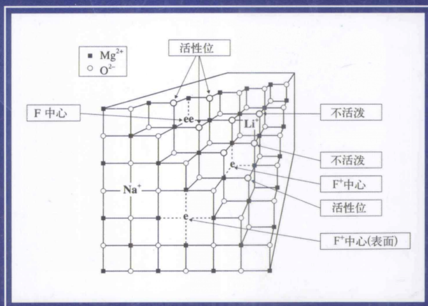
固体碱催化

Solid Base Catalysis

〔日〕Yoshio Ono　Hideshi Hattori 著

高　滋　乐英红　华伟明 译



复旦大学出版社

责任编辑 张如意
封面设计 孙 曙

ISBN 978-7-309-09535-7



9 787309 095357 >
定价：65.00元
www.fudanpress.com

固体碱催化

Yoshio Ono　Hideshi Hattori　著
高　滋　乐英红　华伟明　译

復旦大學出版社

图书在版编目(CIP)数据

固体碱催化/〔日〕小野嘉夫,〔日〕服部英著;高滋,乐英红,华伟明译. —上海:
复旦大学出版社,2013.5
书名原文:Solid base catalysis
ISBN 978-7-309-09535-7

Ⅰ. 固… Ⅱ. ①小…②服…③高…④乐…⑤华… Ⅲ. 固体-碱-酸碱催化剂-研究
Ⅳ. 0643.36

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 037181 号

固体碱催化
〔日〕小野嘉夫 〔日〕服部英 著
高 滋 乐英红 华伟明 译
责任编辑/张如意

复旦大学出版社有限公司出版发行
上海市国权路 579 号 邮编:200433
网址:fupnet@fudanpress.com http://www.fudanpress.com
门市零售:86-21-65642857 团体订购:86-21-65118853
外埠邮购:86-21-65109143
浙江新华数码印务有限公司

开本 787×1092 1/16 印张 23 字数 504 千
2013 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

ISBN 978-7-309-09535-7/O·509
定价:65.00 元

译　序

国际著名的酸碱催化学者日本 Tanabe 教授 1970 年出版了《固体酸和碱》一书。1989 年 Tanabe，Misono，Ono 和 Hattori 教授又出版了《新固体酸和碱》，增加了许多新的内容，但重点还是在固体酸催化剂。这两本书都已译成中文出版。由于固体酸碱在催化领域的应用日益广泛，两本中译本深受中国读者的欢迎，已成为有关专业入门的向导。

2010 年 Ono 和 Hattori 教授根据近 20 年来固体碱催化剂的迅速发展，编写出版了《固体碱催化》一书。2012 年初蒙 Hattori 教授厚爱，送了我一本该书的英文版原著。阅后深感内容十分丰富，尤其是介绍了固体碱催化剂在有机合成领域中的飞速发展，令人鼓舞。许多在液相中进行的以液体碱为催化剂的有机反应，现在都已可以用环境友好的固体碱催化反应代替。我和同事们决定尽快将此书译成中文出版，以飨读者。

中译本第一、第五章由我完成，第二、第四、第六章由乐英红教授完成，第三章由华伟明教授完成。全书由我负责审校，乐英红教授负责文字和图表的处理。由于时间急促，我们学识有限，错误在所难免，希望读者谅解和指正。

译者要借此机会特别感谢 Tanabe 和 Hattori 教授对我们长期的关心和帮助，还要感谢复旦大学出版社在本书出版过程中给予的指导和帮助。

高　滋

2013 年 3 月于复旦

前　言

本书对固体碱催化剂及其在化学反应中的应用作了全面的介绍。与大量的固体酸催化研究工作相比，固体碱催化的研究有些相形见绌。1970 年 Kozo Tanabe 教授出版了《固体酸和碱》一书，这个书名具有划时代的意义，它使"固体碱"在催化界变得众所周知。此书汇集了 20 世纪 50 和 60 年代固体酸和碱催化方面的主要研究工作。1989 年 Tanabe，Misono 教授及本书作者又出版了一部《新固体酸和碱》，补充和增加了 20 世纪 70 和 80 年代该领域的新研究进展。然而这两本书的重点还是在固体酸方面。从 20 世纪 90 年代初开始，因为人们认识到固体碱催化的绿色环保优势，固体碱催化材料和催化反应的研究得到了飞速发展。

与液体碱相比较，固体碱有很多优点。许多有机反应能在含可溶性碱如氢氧化钠的溶液中进行，但在反应时通常使用高于化学计量的碱，反应后会产生化学计量的金属盐，如氯化钠。用固体碱代替液体碱可以使产物、催化剂和溶剂的分离和回收更为简单，同时也可以减少废弃物，而且固体碱是非腐蚀性的。与均相催化相比较，固体碱另一个重要优点关系到溶剂问题。在均相反应中，碱催化剂和反应原料必须同时溶解于一种溶剂中，使溶剂的选择受到了限制。在固体碱催化的反应中，溶剂能溶解反应物（和产物）即可，并且反应还能在无溶剂甚至气相中进行，因此避开了溶剂选择产生的局限性，增加了开发新反应体系的机会。固体碱催化的这些优点，带来了许多新的环境友好反应体系，使固体碱在有机合成中的应用日益广泛。本书中有许多例子证明了固体碱催化在绿色化学中的重要作用。

本书共有六章。第一章介绍固体碱催化的概念和重要性。第二章介绍固体碱的各种表征方法，包括谱学方法和探针反应。第三和第四章介绍了固体碱材料的制备和性质。第五和第六章详细介绍了固体碱催化的各种反应。通过本书读者不仅可以了解固体碱催化剂的全貌，还能发现适用固体碱催化剂的反应比比皆是。

作者衷心感谢 Kozo Tanabe 教授，是他开启了固体碱催化的大门，他对催化科学的热忱不断地教育着我们。Yoshio Ono 还要对已故的 Tominaga Keii 教授的长期鼓励表示衷心的感谢。

作者特别要感谢新加坡国立大学 Chuah Gaik Khan 教授、三菱化学公司 Hideto Tsuji 博士、东京工业大学 Toshihide Baba 和 Masaki Okamoto 教授对本书作出的贡献。作者还要感谢东京工业大学出版社 Ippei Ohta 先生为本书的编辑和出版所做的工作。最后也是最重要的，我们感谢科学和工程促进基金慷慨的资助。

Yoshio Ono

Hideshi Hattori

2010 年 11 月

目　　录

第一章 1 引 言

1.1 固体碱和碱催化反应

已有大量的工作投入到了多相酸催化剂(固体酸催化剂)的研究,因为在炼油和石油化工领域中有许多重要的工业过程都采用了固体酸催化剂,例如石脑油裂解、二甲苯异构化、芳烃烷基化等等。

与固体酸相比,对于多相碱催化剂(固体碱催化剂)的研究较少。历史上首次报道多相碱催化剂的是 Pines 和 Haag,他们指出氧化铝上分散的金属钠是烯烃双键异构化的有效催化剂。[1] 1970 年 Tanabe 出版了一本书,名为《固体酸和碱》。[2] 这是一本具有划时代意义的著作,由此开始"固体碱"的提法在催化界得到更为广泛的传播。该书中引用了 20 世纪 50 和 60 年代所有重要的工作。此后,对于固体碱催化材料和催化反应的研究取得了迅速进展,但比起固体酸来,还存在一定的差距。

1972 年 Tanabe 和他的同事们报道了经真空处理的氧化钙和氧化镁对 1-丁烯异构化反应具有非常高的催化活性。[3,4] 此工作清楚地指出了碱催化剂制备和预处理方法的重要性。20 世纪 70 年代 Tanabe 和他的同事们对各种金属氧化物和混合氧化物的碱性质和催化反应性能进行了大量的研究。与此同时,一些新材料也开始出现在固体碱的行列中。例如,Yashima 等报道了碱金属离子交换 X 和 Y 沸石可催化甲苯侧链烷基化反应,并将其催化作用归因于沸石的碱性。[5] 关于固体表面碱性表征和反应中间体测定的方法也逐步建立。1989 年 Tanabe 等又出版了《新固体酸和碱》一书,总结了 20 世纪 70 和 80 年代该领域的进展情况。[6]

关于固体碱材料和固体碱催化反应的研究始终不断地在发展。近年来发表的一些综述文章指出固体碱发展的加速是由于人们认识到它是一类环境友好的催化剂。本书第三至第六章列举的大量固体碱及其反应是有力的证明。

下面是 1995 年以来固体碱方面有代表性的综述文章:

★ H. Hattori, "Heterogeneous basic catalysis" *Chem. Rev.*, **95**, 527 (1995).

★ D. Barthomeuf, "Basic zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis" *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **38**, 521 (1996).

★ Y. Ono, T. Baba, "Selective reactions over solid base catalysts" *Catal. Today*, **338**, 21 (1997).

★ J. W. Frail, J. I. Garcia, J. Mayoral, "Base solids in the oxidation of organic compounds" *Catal. Today*, **57**, 3 (2000).

★ Y. Ono, "Catalysis by strong bases" in *Catalysis*, vol. 15, p. 1, The Royal Society of

Chemistry, John Wiley & Sons, 2000.

★ F. J. Doscocil, S. Bordawekar, R. J. Davis, "Catalysis by solid bases — Industry" in *Catalysis*, vol. 15, p. 40, The Royal Society of Chemistry, John Wiley & Sons, 2000.

★ M. Weitkemp, U. Hunger, "Base catalysis on microporous and mesoporous materials: recent progress and perspectives" *Micropor. Mesopor. Mater.*, **48**, 255 (2001).

★ H. Hattori, "Solid base catalyst, generation of basic sites and application to organic synthesis" *Appl. Catal. A*, **222**, 247 (2001).

★ B. F. Sels, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, "Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions" *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **43**, 443 (2001).

★ Y. Ono, "Base and base catalysis" in *Encyclopedia of Catalysis*, John Wiley & Sons, 2003.

★ R. J. Davis, "New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports" *J. Catal.*, **216**, 396 (2003).

★ Y. Ono, "Solid bases for the synthesis of fine chemicals" *J. Catal.*, **216**, 406 (2003).

★ D. Ticht, B. Coq, "Catalysis by hydrotalcites and related materials" *Cattech.*, **7**, 206 (2003).

★ H. Hattori, "Solid base catalysts: generation, characterization and catalytic behavior of basic sites" *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, 67 (2003).

★ F. Figueras, "Base catalysts in the synthesis of the fine chemicals" *Top. Catal.*, **29**, 189 (2004).

★ A. Corma, S. Iborra, "Optimization of alkaline earth metal oxide and hydroxide catalysts for base-catalyzed reactions" *Adv. Catal.*, **49**, 239 (2006).

★ F. Figueras, M. L. Kantam, B. M. Choudary, "Solid base catalysts in organic synthesis" *Curr. Org. Chem.*, **10**, 1627 (2006).

★ G. Busca, "Bases and basic materials in industrial and environmental chemistry: A review of commercial process" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 6486 (2009).

参考文献

[1] H. Pines, W. O. Haag, *J. Org. Chem.*, **23**, 328 (1958).

[2] K. Tanabe, *Solid Acids and Bases*, Kodansha/Academic Press, 1970.

[3] K. Tanabe, N. Yoshii, H. Hattori, *Chem. Commun.*, 464 (1971).

[4] H. Hattori, N. Yoshii, K. Tanabe, *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis*, 1972, Miami Beach, p. 233.

[5] T. Yashima, Y. Sato, T. Hayasaka, N. Hara, *J. Catal.*, **26**, 303 (1972).

[6] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases*, Kodansha/Elsevier, 1989.

1.2 固体碱的优点

负碳离子是许多有机反应(例如异构化、加成、缩合和烷基化)的重要中间体。在均相中它们通常是由碱从有机分子的C—H键上夺取一个质子后形成的。

这类有机反应往往需要用化学计量的液体碱产生负碳离子,反应后还会形成化学计量的金属盐副产物。例如,苯乙腈和碘甲烷的甲基化反应是一个碱存在下的相转移反应。



$$PhCH_2CN + CH_3I + NaOH \longrightarrow PhCH(CH_3)CN + NaI + H_2O \quad (1.2.1)$$

反应中需要加入高于化学计量的氢氧化钠去中和产生的碘化氢,使反应体系保持碱性,同时又要将生成的化学计量的碘化钠去除,因此反应是非催化的。若要消除上面这些问题,必须将反应变成催化的。

以碱交换沸石为催化剂,甲醇或碳酸二甲酯为甲基化试剂,苯乙腈甲基化反应就能发生,而且反应可以在气相中进行。[1]



$$PhCH_2CN + CH_3OH \longrightarrow PhCH(CH_3)CN + H_2O \quad (1.2.2)$$



$$PhCH_2CN + CH_3OCOOCH_3 \longrightarrow PhCH(CH_3)CN + CH_3OH + CO_2 \quad (1.2.3)$$

这个反应是催化的,无碘化钠生成,也无须加化学计量的碱性化合物。从这一点讲,可减少废弃物,是更符合原子经济的。同时,对这个反应体系,还可以避免采用有毒的碘甲烷或硫酸二甲酯等甲基化试剂。

固体碱另一个重要的优点关系到溶剂。对均相反应来说,碱催化剂和反应物必须溶解于同一溶剂中,溶剂的选择往往成为反应的一个限制条件。常常还不得不采用有毒的溶剂,如氯代甲烷和二甲基亚砜(DMSO),否则就要采用相转移反应体系,如反应(1.2.1),从而引起反应工艺中许多麻烦的问题,如分离。在固体碱催化反应中,溶剂只要能溶解反应物(和产物)即可,大大增加了选择的余地。人们还发现固体碱催化反应的溶剂效应与相应的均相反应的溶剂效应是不相同的。[2,3]例如在硬硅钙石(硅酸钙)上2-糠醛和氰基乙酸乙酯的Knoevenagel缩合反应的最佳溶剂是水和烃类,如戊烷。[2]在无溶剂情况下反应也可以进行。[3,4]甚至如前所述,在气相中也能进行。显然,在这些情况下因无须溶剂分离使反应流程大大简化,也除去了由溶剂引起的各种废料,如含有机物的水或含碱性水的有机溶剂。分离的简化意味着能耗降低。同时,固体碱分离后还能反复使用,使催化剂制备也实现了原子经济。更重要的是去除了溶剂选择引起的各种障碍,可以增加发现新反应的机会。

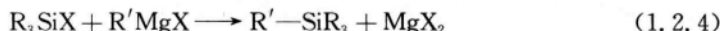
含碱(如氢氧化钠)的溶液有腐蚀性,因此所用的反应器和仪器必须耐腐蚀,对固体碱催化的反应体系不存在这类问题。

大部分精细化学品和药品是用化学计量反应或均相催化反应合成的,这类化学工业中生产单位质量产物产生的废物较多。将均相过程改变成固体碱(或固体酸)催化剂的复相过程显得十分重要,因为后者具有上述各种优点。

另外,对许多反应只有固体碱催化剂才具有高活性和选择性。酸性位和碱性位的协

同作用往往使许多反应能顺利地进行，例如某些加氢、氢转移、醛醇缩合反应等。碱催化剂上的反应通常不会结焦，而在酸催化反应中结焦常常是一个麻烦的问题。功能化的有机化合物，如胺，与碱性位的作用比酸性位弱，这类化合物不会被催化剂表面截留，更容易从表面脱附。因此有这类分子参与的反应在固体碱上能更顺利地进行。

有机金属化合物，如格氏试剂和烷基锂，是负碳离子的供体。例如，通过下面的反应可以形成 Si—C 键。

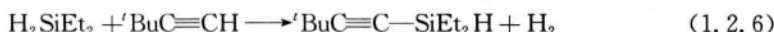


$$R_3SiX + R'MgX \longrightarrow R'—SiR_3 + MgX_2 \quad (1.2.4)$$

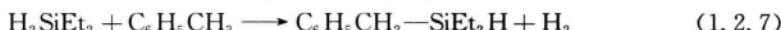


$$R_3SiX + R'Li \longrightarrow R'—SiR_3 + LiX \quad (1.2.5)$$

这里再次需要消耗化学计量的有机金属化合物。采用固体碱则可以提供一种简单且环境友好的方式来生产同样的产品。



$$H_2SiEt_2 + {}^tBuC{\equiv}CH \longrightarrow {}^tBuC{\equiv}C—SiEt_2H + H_2 \quad (1.2.6)$$



$$H_2SiEt_2 + C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2—SiEt_2H + H_2 \quad (1.2.7)$$

有 KF/Al_2O_3 和 KNH_2/Al_2O_3 存在时，上面这两个催化反应可以分别顺利地进行。[5,6]

如上所述，固体碱能够比液体碱提供更多的环境友好催化反应体系，然而更重要的是增加了发现均相催化无法实现的新催化反应的可能性。

参考文献

[1] Z.-H. Fu, Y. Ono, *J. Catal.*, **145**, 166 (1994).
[2] P. Laszlo, *Acc. Chem. Res.*, **19**, 121 (1986).
[3] X. Wang, Y.-H. Tseng, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. Catal.*, **233**, 266 (2005).
[4] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal.*, **221**, 474 (2004).
[5] T. Baba, A. Kato, H. Yuasa, F. Toriyama, H. Handa, Y. Ono, *Catal. Today*, **44**, 271 (1998).
[6] T. Baba, H. Yuasa, H. Handa, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **50**, 83 (1998).

1.3 固体碱和碱性位的催化作用

1.3.1 酸和碱的定义

均相体系中的酸和碱有很多定义。[1]其中 Brønsted-Lowley 和 Lewis 的定义对固体表面的酸碱化学最为重要。按照 Brønsted-Lowley 定义，酸(AH)能提供一个质子，而碱(B^-)能接受一个质子。



$$AH + B^- \longrightarrow A^- + BH \quad (1.3.1)$$

在逆反应中，BH 是酸，而 A^- 是碱。AH 和 A^- 是共轭酸碱对，BH 和 B^- 也是共轭酸碱对。符合此定义的酸和碱分别称为 Brønsted 酸和 Brønsted 碱。

按照 Lewis 的定义，碱(:B)提供一对孤对电子，酸(A)接受一对孤对电子。



$$A + :B \longrightarrow A:B \quad (1.3.2)$$

符合此定义的酸和碱分别称为 Lewis 酸和 Lewis 碱。下面的反应中 NH_3 是 Lewis 碱，BF_3 是 Lewis 酸。



$$BF_3 + NH_3 \longrightarrow F_3B:NH_3 \quad (1.3.3)$$

具有 Brønsted 酸位和/或 Lewis 酸位的固体称为固体酸，而具有 Brønsted 碱位和/或 Lewis 碱位的固体称为固体碱。

1.3.2 提取质子

在固体碱表面上有一些特殊的位点或中心，起着碱的作用。碱性位(或中心)从反应物分子(AH)提取质子，形成负碳离子(A^-)。



$$AH + B^- \longrightarrow A^- + BH \quad (1.3.4)$$

这时固体表面的碱性位 B^- 起 Brønsted 碱的作用。较强的碱能够从 pK_a 值较高的分子提取质子。

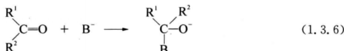
由烯烃形成负碳离子是一个例子，下面的反应是烯烃异构化反应的第一步。



(1.3.5)

1.3.3 不经过质子提取的反应物活化

碱活化酮和醛等反应物常常不需要提取质子，见下面的反应。



(1.3.6)

这时碱性位 B^- 起 Lewis 碱的作用。在许多碱催化反应如醛醇缩合、Knoevenagel 缩合和氢转移反应中，这样的作用非常重要。

按照 Brønsted-Lowley 定义，B^- 碱从一种吸附物提取一个质子。但在很多情况下，同样的 B^- 也可以对另一种吸附物提供一对孤对电子，这时碱性位起的是 Lewis 碱的作用。应当注意，同样的表面碱性位，既可以是 Brønsted 碱性位(质子受体)，又可以是 Lewis 碱性位(电子对供体)，取决于吸附物的性质。

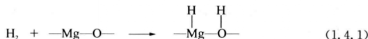
参考文献

[1] J. Dwyer, H. Schofield, in *Acidity and Basicity of solids, Theory, Assessment and Utility* (ed. by J. Fraissard, L. Petraski), NATO ASI Ser., C444, p. 13, Kluwer Academic Publishers, 1994.

1.4 酸碱位协同作用

氧化镁是对 1,3-丁二烯加氢有活性的催化剂。人们认为氢在一对配位不饱和的

Mg^{2+} 和氧化物离子上发生了异裂反应。[1]



这里 Mg 离子起 Lewis 酸的作用，而氧离子起碱的作用。碱性位和酸性位的协同作用是固体酸-碱催化反应的特点。例如，氧化铝上的 1-丁醇脱水反应是表面酸碱协同作用的又一个例子(见图 1.4.1)。[2]

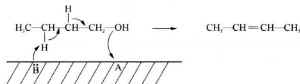


图 1.4.1 1-丁烯脱水反应的协同机理

引自 H. Pines, J. Manassen, *Adv. Catal.*, **16**, 49 (1966), p. 75。

有些情况下，两种反应物可分别被酸性位和碱性位活化。Climent 等提出的无定形磷酸铝上苯甲醛和庚醛的醛醇缩合反应机理见图 1.4.2。[3]反应中两个反应物(苯甲醛和庚醛)分别独立地被酸(A^-H^+)和碱(B^-)性位活化。

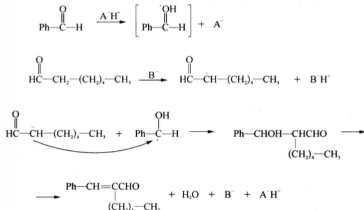


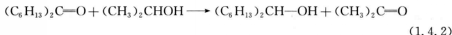
图 1.4.2 醛醇缩合的反应机理

引自 M. J. Climent, A. Corma, V. Fornés, R. Guil-Lopez, S. Iborra, *J. Catal.*, **197**, 385 (2001), p. 391, Scheme 4。

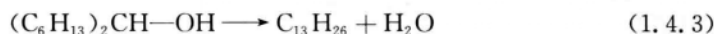
Zeidan 和 Davis 制备了介孔氧化硅(SBA-15)，在其表面接上伯胺基或酸基，或者两者都接，然后将其用于 323 K 下的邻硝基苯甲醛与丙酮的醛醇缩合反应。[4]同时具有酸和胺两种成分的催化剂显示出很高的活性。单独的羧基和胺基氧化硅的转化率仅为 0%和 33%，而同时拥有羧基和胺基两种基团的氧化硅的转化率为 99%。这再次表明弱酸和强碱结合对醛醇缩合是十分有效的。

还有些情况下酸性位和碱性位可在反应的不同阶段起作用。MgO 是一种具有少量

酸性的固体碱，它对酮和醇之间的氢转移是一种优良的催化剂。例如，623 K 时 7-十三烷酮和 2-丙醇反应可得到产率为 41%的 7-十三烷醇。同时由于醇脱水形成少量（7%）的十三碳烯。[5]



$$(C_6H_{13})_2C{=}O + (CH_3)_2CHOH \longrightarrow (C_6H_{13})_2CH{-}OH + (CH_3)_2C{=}O \tag{1.4.2}$$



$$(C_6H_{13})_2CH{-}OH \longrightarrow C_{13}H_{26} + H_2O \tag{1.4.3}$$

当 MgO 负载 H_3PO_4 后，催化剂带有酸性，加强了醇脱水反应，因此在同样的温度下 H_3PO_4/MgO 催化剂上烯烃的产率达到 90%。[6]与此相似，在 H_3PO_4/MgO 催化剂上苯乙酮和 2-丙醇反应可以直接得到 100%的苯乙烯。

653 K 下，在 SiO_2-MgO 混合氧化物催化剂上由乙醇制丁二烯的反应历程见图 1.4.3。[7]反应由乙醇在碱性位上脱氢形成乙醛开始，后者在酸性位或碱性位上发生醛醇缩合，缩合产物在酸性位上脱水。巴豆醛和乙醇之间的氢转移反应需要酸性和碱性位，而巴豆醇在酸性位上脱水生成丁二烯，使反应结束。

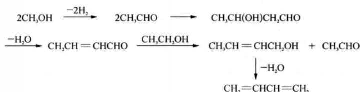


图 1.4.3 SiO_2-MgO 上乙醇生成丁二烯

引自 H. Niiyama, S. Mori, E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **45**, 655 (1972), p. 659。

在 Iglesia 等的综述中可以见到更多的酸性位和碱性位协同作用的例子。[8]

参考文献

[1] H. Hattori, *Chem. Rev.*, **95**, 537 (1995).
[2] H. Pines, J. Manassen, *Adv. Catal.*, **16**, 49 (1966).
[3] M. J. Climent, A. Corma, V. Fornés, R. Guil-Lopez, S. Iborra, *J. Catal.*, **197**, 385 (2001).
[4] R. Z. Zeidan, M. E. Davis, *J. Catal.*, **247**, 379 (2007).
[5] M. Gliński, A. Gadomska, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **65**, 121 (1998).
[6] J. Kijeński, M. Gliński, C. W. A. Quiroz, *Appl. Catal. A*, **150**, 77 (1997).
[7] H. Niiyama, S. Mori, E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **45**, 655 (1972).
[8] E. Iglesia, D. G. Barton, J. A. Biscardi, M. J. L. Gines, S. L. Soled, *Catal. Today*, **38**, 339 (1997).

1.5 碱催化剂分类

众多材料具有固体碱性能，现将最重要的固体碱归类并列于表 1.5.1。关于这些固体

碱材料的制备方法和性能，将在本书第三和第四章详细介绍。

表 1.5.1 固体碱分类

金属氧化物	MgO, CaO, Al_2O_3, ZrO_2, La_2O_3, Rb_2O
混合氧化物	SiO_2-MgO, SiO_2-CaO, $MgO-La_2O_3$, $MgO-Al_2O_3$(焙烧的水滑石)
负载型碱金属和碱土金属氧化物	Na_2O/SiO_2, MgO/SiO_2, 负载氧化铯的沸石
金属氧氮化物和氮化物	AlPON, 部分氮化的沸石和介孔氧化硅
负载型碱金属化合物	KF/Al_2O_3, K_2CO_3/Al_2O_3, KNO_3/Al_2O_3, $NaOH/Al_2O_3$, KOH/Al_2O_3
负载型氨和亚胺化合物	KNH_2/Al_2O_3, 氨溶液中将 K, Y, Eu 负载到沸石上
负载型碱金属	Na/Al_2O_3, K/Al_2O_3, K/MgO, Na/沸石
阴离子交换剂	阴离子交换树脂，水滑石和改性水滑石
沸石	K, Rb, Cs 交换 X, Y 沸石, ETS-10
黏土	海泡石，滑石
磷酸盐	羟基磷灰石，金属磷酸盐，天然磷酸盐
嫁接在载体上的胺或铵离子	氨丙基/氧化硅, MCM-41, SBA-15 烷基氨基/MCM-41

第二章 2 固体碱催化剂的表征

2.1 表征方法

想要预测一个固体能否作为碱催化剂，就必须了解固体表面的碱性质。所谓碱性质或者说碱性包含以下几个方面：① 碱性位的数目；② 碱性位的来源或位置；③ 碱性位的强度。

这些并不容易测定。对于固体碱，经常会有不同类型的碱性位。例如，在氧化镁表面存在配位数不同的氧负离子。[1]由于氧负离子的碱性质取决于其配位数，因而必须测定每一种氧负离子的数目和碱强度。某些情况下，表面同时存在 Brønsted 碱和 Lewis 碱。表面碱性位的非均一性是固体表面碱性测量十分复杂的原因之一。

正如下面要谈的那样，没有一种表征方法可以准确测定碱性的三个方面。每种方法有各自的优缺点。因此，需要同时使用几种表征方法。

测量固体表面碱性的方法可以分为以下几种：① 指示剂/滴定方法；② 使用探针分子：测定吸附量、量热、程序升温脱附以及吸附分子的光谱；③ 表征反应；④ 光谱法直接观察固体表面。

方法①，②和③将在本章讨论，方法④的一些实例将在第三章和第四章中涉及。

参考文献

[1] H. Hattori, *Chem. Rev.*, **95**, 537(1995).

2.2 指示剂法

2.2.1 均相中酸性函数 H_- 的定义

很多情况下，对固体碱的讨论建立在溶液酸碱化学的基础上，因而有必要简要介绍酸性函数 H_- 的定义，这是溶液碱性中最重要的概念之一。它是表示溶液酸性的酸性函数 H_0 的对应物。

酸性函数 H_- 被定义为一个碱性溶液从酸性的中性溶质 AH 抽取一个质子的能力。[1]

$$H_- = pK_a - \lg([AH]/[A^-]) \tag{2.2.1}$$

要确定一个溶液的 H_- 值，必须准确测定 AH 和 A^- 的浓度。当溶液中一半的溶质 AH 被去质子化，也就是 $[AH]=[A^-]$，溶液的 H_- 值等于 AH 的 pK_a 值。如果被抽取质

子的中性分子的 pK_a 值越大，说明溶液的碱性越强。

溶液的碱强度用已知 pK_a 值的指示剂分子 AH 来检测。浓度比$[AH]/[A^-]$通常用分光光度方法确定。这样的话，各种碱性溶液的 H_- 值都可以被确定。[1] 298 K 时 5.0 mol · dm^{-3} 的 NaOH 和 KOH 水溶液的 H_- 值分别为 15.20 和 15.44。酸性函数 H_- 原来是针对水溶液的。对于甲醇溶液，用 H_M 代替 H_-。[1]约 293 K 时 3.0 mol · dm^{-3} 的 $KOCH_3$ 和 $NaOCH_3$ 甲醇溶液的 H_M 值分别是 19.99 和 18.30。

最重要的是酸性函数 H_0 和 H_- 代表的是溶液的性质，而非单个分子或离子如 NaOH 或 OH^- 的性质。很显然，H_- 值与溶剂有关。必须注意酸性函数 H_- 是针对 Brønsted 型的碱性溶液而言的，见式(2.2.1)。

2.2.2　固体表面碱性位的 H_- 尺度

Tanabe 提出用 H_- 的尺度来描述固体碱的碱强度。[2]假定一个指示剂分子 AH 与表面的碱性位 B^- 作用：



$$AH + B^- \longrightarrow A^- + BH \tag{2.2.2}$$

表面碱性位 B^- 的 H_- 值就定义为：

$$H_- = pK_a - \lg([AH]_s/[A^-]_s) \tag{2.2.3}$$

这里$[AH]_s$和$[A^-]_s$分别指固体表面 AH 和 A^- 的浓度。

固体表面从溶液中吸附 AH 后如果$[AH]_s/[A^-]_s \gg 1$，固体显示 AH 的颜色，而当$[AH]_s/[A^-]_s \ll 1$ 时则显示 A^- 的颜色。

当$[AH]_s/[A^-]_s = 1$ 时，表面碱性位的 H_- 值就等于指示剂 AH 的 pK_a。

$$H_- = pK_a \tag{2.2.4}$$

表 2.2.1 列出了用于碱强度测量的指示剂。[3]也可以使用另外一套指示剂。[4]非极性的溶剂，如苯和 2-甲基庚烷，被用作测量时的溶剂。

表 2.2.1　用于测量碱性的指示剂[a]

指示剂	颜色		pK_a
	酸色	碱色	
溴麝香草酚蓝	黄	绿	7.2
酚酞	无色	红	9.3
2,4,6-三硝基苯胺	黄	微红-橙色	12.2
2,4-二硝基苯胺	黄	紫色	15.0
4-氯-2-硝基苯胺	黄	橙色	17.2
4-硝基苯胺	无色	橙色	18.4
4-氯苯胺	无色	粉红[b]	26.5
二苯基甲烷	无色	微黄-橙色	35

[a] 数据来自[参考文献 3,第 15 页,表 2.3]。

[b] 加苯甲酸后颜色消失。

实际操作时，$[AH]_s$和$[A^-]_s$的浓度是很难测定的。因此，H_-值往往以指示剂中最高pK_a值来确定，此时固体表面显示指示剂共轭碱 A^- 的颜色。例如，当一个固体吸附 2,4-二硝基苯胺显示紫色，吸附 4-氯-2-硝基苯胺显示黄色，这个固体表面碱性位的 H_- 值应该介于 15.0 和 17.2 之间。

H_- 值的测定方法如下[5]：将预先干燥好的固体(0.1 g)浸在小瓶子装的干燥的苯中(2 mL)，加入一滴浓度为 0.1 *wt*%的指示剂苯溶液，12 h 后观察其颜色的变化。Take 等对此有更详细的描述。[6]测量中体系必须与空气(H_2O, CO_2)隔绝。表 2.2.2 列出了一系列固体碱催化剂的 H_- 值。

Tanabe 把表面碱性位 H_- 值大于+26 的固体命名为超强碱。[3]这个命名的根据是超强酸的定义。超强酸的 Hammett 酸性函数 H_0 小于－12，与酸碱尺度中性值 H_0＝7 相差 19 单位。H_-＝+26 与中性值 H_-＝7 也相差 19 单位。根据此定义，Al_2O_3 负载碱土金属氧化物(MgO 和 CaO)和 Al_2O_3 负载 Cs 氧化物属于超强碱。超强碱对于烯烃的异构化和甲苯的侧链烷基化具有很强的催化活性。

表 2.2.2　固体碱的碱强度(H_-值)

固　体	H_- 值	说　明	参考文献
$Na/NaOH/Al_2O_3$	$H_- \geq +37$		7
	$+37 > H_- \geq +35$		8
KNO_3/Al_2O_3	$+18.4 > H_- \geq +15$	负载量 35 *wt*%，773 K 焙烧	9
	$H_- \geq +27$	负载量 14 *wt*%	10
KI/Al_2O_3	$+18.4 > H_- \geq +15$	负载量 35 *wt*%，773 K 焙烧	11
Na/MgO	$H_- \geq +35$		12
K/MgO	$H_- \geq +35$	K 10%，15%	13
	$+35.0 > H_- \geq +27$	MgO 上 K 10%，气凝胶方法制备	13
MgO	$+35 > H_- \geq +27$	$Mg(OH)_2$气凝胶方法制备，773 K 真空下焙烧	13
	$+27 > H_- \geq +17.2$	$Mg(OH)_2$ 773 K 真空下焙烧	13
	$+26.5 > H_- \geq +22.3$	$Mg(OH)_2$ 773 K 焙烧	5
	$+26.5 > H_- \geq +18.4$	$Mg(OH)_2$ 溶胶-凝胶法制备，1 023 K焙烧	14
	$+18.4 > H_- \geq +17.2$	$Mg(OH)_2$ 673 K 焙烧	15
	$+26.5 > H_- \geq +18.4$	碱式碳酸镁 723 K 真空下焙烧	6
	$+17.2 > H_- \geq +15$	碱式碳酸镁 723 K 焙烧	6,16
CaO	$+33.0 > H_- \geq +26.5$	$Ca(OH)_2$ 773 K 焙烧	5
	$H_- \geq +26.5$	$CaCO_3$ 723 K 真空下焙烧	6
	$+17.2 > H_- \geq +15.0$	$CaCO_3$ 723 K 焙烧	6

续 表

固 体	H_-值	说 明	参考文献
$MgO-TiO_2$ (9∶1，1∶1)	$+18.4>H_-\geq+17.2$	673 K，773 K 焙烧	15
BaO - ZnO	$+18.4>H_->+15.0$	BaO 2.5 mmol·g^{-1}，873 K 焙烧	17
$MgO-Al_2O_3$	$+18.0>H_-\geq+17.2$	水滑石 723 K 焙烧	18
羟基磷灰石	$+18.4>H_-\geq+15.0$	673 K 焙烧	5
K_3PO_4	$+18.4>H_-\geq+15.0$	453 K 焙烧	5
$Ca(OH)_2$	$+18.4>H_-\geq+15.0$		5
$Mg(OH)_2$	$+9.3>H_-\geq+7.2$		5
NaX	$+9.3>H_-\geq+7.2$		19
CsO_x/NaX	$+18.4>H_-\geq+17.2$	Cs(0.36～1.80 mmol·g^{-1})负载在 NaX 上	19
	$+26.5>H_-\geq+18.4$	Cs(2.60 mmol·g^{-1})负载在 NaX 上	19
CsO_x/CsX	$+18.4>H_-\geq+17.2$		8
Cs_2O/Al_2O_3	$H_-\geq+37$		8
Li_2O，Na_2O，K_2O，Cs_2O/MgO	$+26.5>H_-\geq+18.4$	1 023 K 焙烧	14
KF/Al_2O_3	$+18.4>H_->+15.0$	773 K 焙烧	11

2.2.3 滴定法测量固体碱的碱性位数目

碱性位数目可以借助一种指示剂和一种酸性分子采用滴定的方法来测定。具体的方法如下：将固体分成几份，每一份都分散在苯中，加入指示剂使其吸附在固体表面。然后，每份溶液中分别加入不同量的某种酸性物质，如苯酚或苯甲酸，保持一段时间直至吸附平衡。苯酚分子会取代碱性位上吸附的指示剂分子。如果苯酚的量少于碱性位的数量，固体表面就会显示指示剂共轭碱 A^- 的颜色。如果苯酚的量超过碱性位的数量，固体表面就会显示指示剂 AH 的颜色。恰好使指示剂处于变色点的苯酚加入量就等于固体表面上碱性强度等于或强于指示剂 pK_a 的碱性位数目。

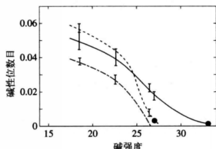


图 2.2.1 碱性位数目随指示剂 pK_a 变化的情况

——— Rb_2O，643 K 抽空
------- Rb_2O，573 K 抽空
—·—·— Cs_2O，573 K 抽空

引自 S. Tsuchiya，S. Takase，H. Imamura，*Chem. Lett.*，**13**，661(1984)，p. 662，Fig. 1。

很多情况下，固体表面的碱性位不是均一的，因此测定的碱性位数目取决于指示剂的 pK_a 值。换句话说，也就是可以测定碱强度不同的碱性位的分布。

图 2.2.1 为三种不同碱金属氧化物上碱

强度高于 H_- 的碱性位数目。[20] Rb_2O 上有大约 0.04 mmol・g^{-1} 的碱强度高于 $H_-=18.4$ 的碱性位，而没有碱强度等于或高于 $H_-=26.0$ 的碱性位。很多固体碱催化剂的碱强度分布都进行过测量。[3,6]

2.2.4　指示剂法的缺点

这里描述的指示剂方法建立在溶液酸碱化学的基础上，在把溶液酸碱化学的概念应用于固体表面碱性位时存在以下一些重要的问题。

(1) 原有酸性函数的概念是指水溶液给出/接受质子的能力，而非单个分子或离子的性质。当这个概念转到固体酸碱化学里，碱强度被表述为单个碱性位的性质。固体碱的碱性因此被表述为两个内容：碱性位的数目和碱强度（H_-）。碱性位的非均一性是一个额外的复杂因素。

(2) 如上所述，H_- 函数建立在 Brønsted 酸碱化学的内涵上。例如氧负离子除了表现为 Brønsted 碱外也会表现为 Lewis 碱。因此，不能保证由 Brønsted 酸类型指示剂滴定得到的碱性位的碱强度结果与其表现为 Lewis 碱时的碱性相一致。

(3) 实验方法本身也有缺点。酸/碱性的测定取决于表面颜色的变化。颜色的变化并不十分清楚，判断临界点会因人而异。而且，该方法还不适用于有颜色的样品。

(4) 滴定法定量测定碱金属交换的八面沸石得到的碱性位很少（<0.3 mmol・g^{-1}），因为沸石孔笼中的金属离子会造成很大的空间位阻[21]，使滴定试剂和大的指示剂分子不容易进入孔道内。这种情况在其他微孔材料中同样存在。

参考文献

[1] C. H. Rochester, *Acidity Functions*, Chapt. 7, p. 234, Academic Press, 1970.
[2] K. Tanabe, *Solid Acids and Bases*, Chapt. 3, p. 35, Kodansha/Academic Press, 1970.
[3] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases*, Chapt. 2, p. 5, Kodansha/Elsevier, 1989.
[4] S. Malinowski, S. Szczepańska, *J. Catal.*, **2**, 310 (1963).
[5] K. Higuchi, M. Onaka, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **66**, 2016 (1993).
[6] J. Take, N. Kikuchi, Y. Yoneda, *J. Catal.*, **21**, 164 (1971).
[7] G. Suzukamo, M. Fukao, M. Minobe, *Chem. Lett.*, **16**, 585 (1987).
[8] U. Meyer, H. Gorzwski, W. F. Hölderich, *Catal. Lett.*, **59**, 201 (1999).
[9] W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Appl. Catal. A*, **300**, 67 (2006).
[10] Y. Wang, W. Y. Huang, Y. Chun, J. R. Xia, J. H. Zhu, *Chem. Mater.*, **13**, 670 (2001).
[11] W. Xie, H. Li, *J. Mol. Catal. A*, **255**, 1 (2006).
[12] J. Kijeński, S. Malinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74**, 250 (1978).
[13] N. Sun, K. J. Klabunde, *J. Catal.*, **185**, 506 (1999).
[14] A. Z. Khan, E. Ruckenstein, *J. Catal.*, **143**, 1 (1993).
[15] K. Tanabe, H. Hattori, T. Sumiyoshi, K. Tamaru, T. Konda, *J. Catal.*, **53**, 1 (1978).
[16] T. Matsuda, J. Tanabe, N. Hayashi, Y. Sasaki, H. Miura, K. Sugiyama, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **55**, 990 (1982).
[17] W. Xie, Z. Yang, *Catal. Lett.*, **117**, 159 (2007).

[18] T. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita, S. Kohjiya, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **52**, 2449 (1979).
[19] U. Meier, W. F. Hoelderich, *J. Mol. Catal. A*, **142**, 213 (1999).
[20] S. Tsuchiya, S. Takase, H. Imamura, *Chem. Lett.*, **13**, 661(1984).
[21] D. Barthomeuf, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **38**, 521(1996).

2.3 探针分子的吸附-脱附方法

2.3.1 探针分子的吸附

当酸性分子吸附在一个固体的表面时,就可以认为此固体的表面具有碱性位,化学吸附的分子数目就等于表面碱性位的数目。苯甲酸、苯酚和二氧化碳常常被用作探针吸附质。吸附在液相和气相进行。

(1) 在液相中吸附酸性分子

悬浮的固体进行苯酚或苯甲酸吸附是在室温下操作的。吸附量往往通过测定溶液中吸附质浓度的减少来确定。吸附量被直接认定为碱性位的数量。[1] 有时候会利用 Langmuir 吸附等温式计算饱和吸附量,作为碱性位的数量。[2~6]

Parida 和同事们使用两种不同 pK_a 的酸,即苯酚($pK_a=9.9$)和丙烯酸($pK_a=4.2$),来测定氧化锆[4]和 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物(焙烧水滑石)[5]的碱性位数目。他们假定丙烯酸吸附测定的是总碱量,而苯酚吸附测定的是强碱的碱量。对于氧化锆,苯酚和丙烯酸测定的碱性位数目分别是 39×10^{-3} mmol·g^{-1} 和 78×10^{-3} mmol·g^{-1}。对于 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物,相应的结果分别为 0.16~0.41 mmol·g^{-1} 和 7.54~8.87 mmol·g^{-1},具体量与氧化物中 Mg/Al 比例有关。

Campello 等使用三种吸附质,即丙烯酸、苯酚($pK_a=9.9$)和 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚($pK_a=11.1$),来测定 Al_2O_3,$AlPO_4$,$AlPO_4-Al_2O_3$,$AlPO_4-SiO_2$ 表面的碱性。[2]对这些样品而言,表面碱性位数目的多少取决于测量时使用的酸,丙烯酸>苯酚>2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的吸附还可能受到叔丁基立体位阻的影响。他们还发现用丙烯酸吸附测得的总碱量是影响双丙酮醇逆醛醇缩合反应催化活性的主要因素。

液相吸附存在的问题是物理吸附的干扰。事实上,用苯甲酸液相吸附方法也能测得氧化硅表面有一定量的"碱性位"。[6]

(2) 在气相中吸附酸性分子

碱性位数目也可以通过吸附气相的酸性分子来测定。经常使用的分子有苯酚、三氟化硼和二氧化碳。由于吸附温度能很容易地被改变,因而可以避免物理吸附的存在。另一方面,由于表面碱性位的非均一性以及吸附质吸附形态的多样性,吸附量的大小往往与吸附温度的选择有关。这类信息可以很容易地通过程序升温脱附的方法来获取。使用苯酚有一定的问题,由于苯酚很容易在酸性位和碱性位同时存在时发生解离吸附,因而酸性会影响到苯酚的吸附。[7]

573 K 时 BF_3 的吸附被用于测定不同组成的 $MgO-SiO_2$ 混合氧化物的碱性。[8]

有文献对 MgO 以及碱金属修饰的 MgO 上苯酚和三氟化溴的吸附进行了比较。[9] 吸附实验在室温下进行，然后分别在 373 K，473 K 和 573 K 下抽空。373 K 下苯酚的吸附量远大于单层的覆盖量，表明此温度下存在物理吸附。573 K 下苯酚的吸附量与 473 K 下 BF_3 的吸附量非常吻合。

二氧化碳是一个常用的吸附质，可同时测定弱碱位和强碱位。事实上红外光谱发现 CO_2 会有不同的吸附形态。正如后面要讨论的，Barthomeuf 认为 CO_2 不适用于沸石的碱性测量，因为物理吸附和化学吸附同时发生并且产生许多不确定的碳酸盐物种。[10] 如果吸附发生在强碱位上，还会形成体相的碳酸盐物种。

Zotin 和 Faro Jr. 研究了 373 K 下 Al_2O_3 及 Na^+ 离子和 SO_4^{2-} 离子修饰的 Al_2O_3 表面二氧化硫的不可逆吸附量。[11] Na^+ 离子修饰使吸附量增加，而 SO_4^{2-} 离子修饰使吸附量减少。H_2S+SO_2 的反应活性与表面碱密度在 $0.3\times10^{14}\sim2\times10^{14}$ 个 $\cdot$ cm^{-2} 范围内呈线性关系。尽管如此，碱密度最高的样品（3.9% $Na^+/\gamma-Al_2O_3$）的活性却远低于线性关系得出的值，可能是因为对 SO_2 的吸附太强所致。

2.3.2　中毒法

碱性位的数目也可以通过在催化体系中添加酸性分子来测量。这种方法的优点在于可以在反应条件下测量碱性位的数目。图 2.3.1 表示的是羟基磷灰石（0.5 g）上预先吸附三氯乙酸对其在甲基苯基酮（1 mmol）和三甲基氰硅烷（1.6 mmol）的氰硅化反应中催化活性的影响。[12]



$$C_6H_5COCH_3 + Me_3SiCN \longrightarrow C_6H_5C(CN)(CH_3)OSiMe_3 \qquad (2.3.1)$$

甲基苯基酮的转化率随吸附的三氯乙酸量增加几乎是线性下降。从图 2.3.1 可以估计每 0.5 g 羟基磷灰石含 0.074 mmol 碱性位（即 0.015 mmol $\cdot$ g^{-1}）。用同样的方法得 CaO 表面的碱性位数目是 0.27 mmol $\cdot$ g^{-1}。

在氧化铝上 1-丁烯异构化反应是通过 π-丙烯基负离子中间体进行的。反应会被 H_2S 中毒。[13] 用 H_2S 中毒方法可以测得异构化反应的活性位数目是 5.3×10^{13} $\cdot$ cm^{-2}。

中毒方法常常被用于确定参与反应的酸性位/碱性位。在碱金属离子交换的沸石催化的甲苯甲醇侧链烷基化反应中，氯化氢的加入可以完全抑制 RbY 和 CsY 上乙苯和苯乙烯的形成，却促进了二甲苯的生成。另一方面，加入苯胺能促进乙苯、苯乙烯和二甲苯的形成。[14] 由此可以得出结论：二甲苯在酸性位上形成，而乙苯和苯乙烯在碱性位上产生。γ-丁内酯变成 γ-硫代丁内酯的反应中观察到类似的结果。[15] 氯化氢可以彻底抑制此反应，而吡啶则可以促进此反应。此促进作用是由于吸附

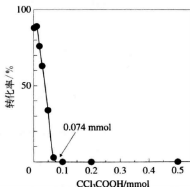


图 2.3.1　羟基磷灰石表面三氯乙酸中毒对其在甲基苯基酮氰硅化反应中活性的影响

引自 K. Higuchi, M. Onaka, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **66**, 2016 (1993), p. 2033, Fig. 5。

在碱性位附近的吡啶产生的诱导作用所致。

2.3.3　程序升温脱附

CO_2的程序升温脱附（TPD）是固体表面碱性测量最常用的方法之一。典型的实验操作分为两种：① 样品放在流动体系中。在 723 K 氦气气氛下处理后，室温下通入含 CO_2的氦气，直至吸附饱和。室温下用氦气吹扫 0.3～0.5 h 去除弱吸附的 CO_2，以 10～30 K · min^{-1}的速度从 298 K 升温至 723～823 K，用质谱记录 CO_2逸出的速度。[16~18] ② 样品放在一个连接真空系统的容器中。样品在真空下高温处理后，室温下通入 CO_2，然后室温下真空处理 30 min 去除弱吸附的 CO_2，以线性速度对样品进行升温，用高灵敏度压力传感器或质谱记录脱附速度。[19,20]

脱附的温度代表吸附质-吸附剂相互作用的强度。可以假定，吸附在碱性越强的碱性位上，CO_2的脱附温度越高。碱性位的数目则可以从脱附峰的面积得到。因此，TPD 提供了一个可以同时测量碱性强度与碱性位数目的简单方法。

TPD 方法不能像 H_- 函数那样给出明确的碱强度尺度，不能获得有关碱性位本质的相关信息，需要结合其他的表征技术来阐明吸附质的化学吸附形态以及活性位的本质。从实验上看，由于 TPD 图谱除了与碱性位的本质有关，还与实验条件如样品量、载气流速、升温速度有关，因而实验结果不容易重复。来自不同作者的结果进行相互比较时必须小心。

图 2.3.2 表示的是碱土金属氧化物的 CO_2-TPD 图谱，碱强度的次序为 BaO＞SrO＞CaO＞MgO。[20] 另一方面，单位重量氧化物所含碱性位数目次序为 BaO＜SrO＜CaO＜MgO。

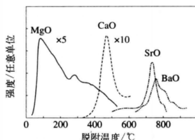


图 2.3.2　碱土金属氧化物的 CO_2-TPD 图谱

引自 G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Appl. Catal.*, **36**, 189(1988), p. 192, Fig. 3。

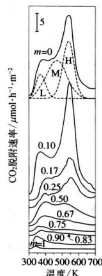


图 2.3.3　MgO，Al_2O_3 和 MgO-Al_2O_3 的 CO_2-TPD 图谱，m=Al/(Mg+Al)

引自 V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. J. Di Cosino, *J. Catal.*, **215**, 220 (2003), p. 224, Fig. 3。

图 2.3.3 表示的是 MgO，Al_2O_3以及由不同铝含量 m=Al/(Mg+Al)的水滑石焙烧而得的 MgO-Al_2O_3混合氧化物的 CO_2-TPD 图谱。[18] 复杂的图谱表明 MgO 以及混合氧化物表面并不均一，可能存在多种 CO_2吸附形态。TPD 图谱可以拟合成三个脱附峰：370～400 K 的低温峰（L-峰）、460 K 的中温峰（M-峰）和 550 K 的高温峰（H-峰）。三种类型碱性位的密度数据列在表 2.3.1 中。MgO 和 $r \geqslant 0.5$ 的MgO-Al_2O_3混合氧化物主

要存在 M-峰和 H-峰。对于富 Al 样品（$r<0.5$），M-峰和 H-峰的相对含量随 Al 的增加而减少。纯 Al_2O_3 和 $MgO-Al_2O_3$（$r=0.1$）样品不含高温峰。研究了 CO_2 吸附后的红外光谱，观察到了对应于不同 CO_2 物种的谱带。从每个谱带的热稳定性看，L-，M-和 H-峰可以分别对应于在碱性 OH 基团、金属-氧对以及低配位氧阴离子上形成的碳酸氢盐、双齿配位的碳酸盐和单齿配位的碳酸盐。

表 2.3.1　MgO，Al_2O_3 和 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物吸附的 CO_2 量

样　品	碱性位密度/μmol・m^{-2}			
	L-峰	M-峰	H-峰	总量
MgO	0.79	2.68	2.27	5.74
$MgO-Al_2O_3$(r=0.9)	0.81	3.72	2.87	7.40
$MgO-Al_2O_3$(r=0.83)	0.33	1.95	1.30	3.58
$MgO-Al_2O_3$(r=0.75)	0.29	1.40	0.90	2.59
$MgO-Al_2O_3$(r=0.5)	0.37	1.16	0.95	2.48
$MgO-Al_2O_3$(r=0.33)	0.25	0.38	0.28	0.91
$MgO-Al_2O_3$(r=0.25)	0.14	0.14	0.12	0.40
$MgO-Al_2O_3$(r=0.17)	0.26	0.23	0.15	0.64
$MgO-Al_2O_3$(r=0.10)	0.16	0.10	0.00	0.26
Al_2O_3	0.04	0.02	0.00	0.06

r=Mg/(Mg+Al)

引自 V. K. Diez, C. R. Apesteguia, J. J. Di Cosino, *J. Catal.*, **215**, 220 (2003), p. 224, Table 2。

图 2.3.4 表示的是 773 K 和 1 123 K 真空处理的 MgO 样品的氢气 TPD 图谱。[19] 样品在 308 K下、0.73 Pa 的 H_2 气氛中吸附 2 min，然后慢慢冷却至 77 K，以 19 K・min^{-1} 的升温速度进行 TPD 实验。TPD 图谱与 MgO 样品的活化温度密切相关。当 773 K 活化时，只观察到 400 K 的一个峰。而当活化温度上升至 1 123 K 时，出现了几个吸附能力更强的活性位。不同活性位吸附能的差别可归结为 MgO 表面 Mg^{2+} 离子和 O^{2-} 离子配位不饱和程度的不同，高温热处理更容易形成高配位不饱和的活性位对。Ito 和同事们对 MgO 的 H_2-TPD 作过更详细的研究。[21,22]

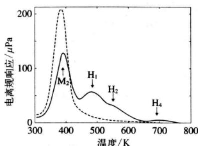


图 2.3.4　773 K(----)和 1 123 K(——)活化的 MgO 样品 H_2-TPD 图谱

引自 T. Ito, T. Sekino, N. Moriai, T. Tokuda, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans. 1*, **77**, 2181 (1981), p. 2183, Fig. 1。

2.3.4　吸附热

吸附热是直接描述吸附质与固体表面吸附位之间的相互作用的物理量。要评价碱性位的强度，常常使用 CO_2 的吸附热。用量热测定吸附热的方法可参照参考文献 23 及其所引文献。[23]

测定了一系列金属氧化物室温下 CO_2 的微分吸附热和 423 K 下 NH_3 的微分吸附热。[24,25]这些氧化物可以分为三类：酸性氧化物（Cr_2O_3，V_2O_5，WO_3，Ta_2O_5 和 MoO_3）吸附 NH_3 但不化学吸附 CO_2；两性氧化物（TiO_2，ZrO_2，BeO，Al_2O_3，Ga_2O_3 和 SiO_2）同时化学吸附 NH_3 和 CO_2；碱性氧化物（Pr_6O_{11}，ThO_2，Nd_2O_3，La_2O_3，ZnO，CaO，MgO）只化学吸附 CO_2。[24] CO_2 初始吸附热最高的是 Al_2O_3，高于 200 $kJ \cdot mol^{-1}$，La_2O_3 和 CaO 的初始吸附热在 150 $kJ \cdot mol^{-1}$ 左右，MgO，ZrO_2 和 TiO_2 的初始吸附热约为 120 $kJ \cdot mol^{-1}$。CO_2 的平均吸附热与金属离子的电荷/半径比值相关。尽管如此，必须指出的是吸附热还与氧化物的制备方法有关。制备方法对 CO_2 吸附热的影响已有报道。[26~28]

用微量量热法测定了 MgO，Al_2O_3 和 MgO－Al_2O_3 混合氧化物对于 CO_2 的吸附热（见图 2.3.5）。[29] MgO 的初始吸附热大约为 170 $kJ \cdot mol^{-1}$，而 γ－Al_2O_3 大约为 155 $kJ \cdot mol^{-1}$。混合氧化物的微分吸附热介于两者之间，受 Mg/Al 比的影响不大。吸附热随 CO_2 覆盖度的增加而迅速下降。图 2.3.5 还提供了 Al_2O_3 负载 MgO（10%）的结果，该样品表现出与 Mg－Al 混合氧化物相似的碱性。在高覆盖度时，10%MgO/Al_2O_3 样品的微分吸附热高于混合氧化物，这可能与该样品中 MgO 在 γ－Al_2O_3 上的高分散有关。

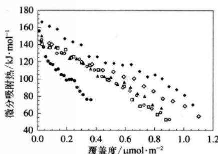


图 2.3.5　γ－Al_2O_3（●），MgO－Al_2O_3（r=0.125）（▲），MgO－$Al_2O_3^*$（r=0.125）（□），MgO－Al_2O_3（r=0.923）（○），MgO（◆）和 10% MgO/Al_2O_3（◇）样品 CO_2 吸附量与微分吸附热的关系

引自 J. Shen，J. M. Kobe，Y. Chen，J. A. Domesic，*Langmuir*，**10**，3902（1994），p. 3905，Fig. 5。

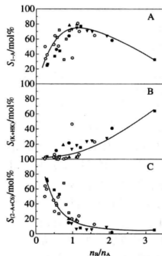


图 2.3.6　ZrO_2 以及 Li，Na，K，Ba 修饰的 ZrO_2，CeO_2，La_2O_3，CeO_2－ZrO_2 和 CeO_2－La_2O_3 上 4－甲基－2－戊醇反应的初始选择性和表面碱性位数目与酸性位数目比（n_B/n_A）的关系

4－甲基－1－戊酮（A），4－甲基－2－戊酮＋高级酮（B），4－甲基－2－戊酮＋C_6^+ 烯烃（C）

引自 M. G. Cutrufello，I. Ferino，M. Monaci，E. Rombi，V. Solinas，*Top. Catal.*，**19**，225（2002），p. 238，Fig. 11。

Cutrufello 等研究了 ZrO_2，La_2O_3，CeO_2 和其混合氧化物上 4－甲基－2－戊醇的脱水反应，将产物的选择性与表面碱性位数目 n_B 和酸性位数目 n_A 的比例作图，结果见图2.3.6。[28]这里 n_A 表示微量量热法测得的 NH_3 吸附热大于 38 $kJ \cdot mol^{-1}$ 的酸性位数目，n_B 表示微量量热法测

得的 CO_2 吸附热大于 30 kJ・mol^{-1} 的碱性位数目。在 n_B/n_A 较低时，2 -烯烃选择性很高。作者认为此时主要是在强酸位上发生的 E1 机理。当 n_B/n_A 增加时，反应机理通过 E2 变为 E1cB。在 $n_B/n_A=1$ 时 1 -烯烃(E1cB 机理)的产率最高。再增大 n_B/n_A 就发生醇脱氢反应。作者由此得出结论，强碱位和弱酸位的结合最有利于 1 -烯烃的形成。

参考文献

[1] V. N. Borodin, *Russ. Phys. Chem.*, **51**, 545 (1977).

[2] J. M. Campelo, A. García, D. Luna, J. M. Marinas, *Can. J. Chem.*, **62**, 638 (1984).

[3] M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Marinas, F. J. Romero, *Chem. Lett.*, **24**, 279 (1995).

[4] K. Parida, H. K. Mishra, *J. Mol. Catal. A*, **139**, 73 (1999).

[5] K. Parida, J. Das, *J. Mol. Catal. A*, **151**, 185 (2000).

[6] F. M. Bautista, J. M. Campelo, A. García, D. Luna, J. M. Marinas, R. A. Quirós, A. A. Romero, *Appl. Catal. A*, **243**, 93 (2003).

[7] K. Tanabe, in *Catalysis Science and Technology Vol*. 2 ed. by J. R. Anderson and M. Boudart, Springer-Verlag, chapt. 5 (1981).

[8] H. Niiyama, S. Mori, E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **45**, 655 (1972).

[9] T. Matsuda, Y. Sasaki, H. Miura, K. Sugiyama, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **58**, 1041 (1985).

[10] D. Barthomeuf, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **65**, 157 (1991).

[11] J. L. Zotin, A. C. Faro Jr., *Catal. Today*, **5**, 423 (1989).

[12] K. Higuchi, M. Onaka, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **66**, 2016 (1993).

[13] M. P. Rosynek, F. L. Strey, *J. Catal.*, **41**, 312 (1976).

[14] T. Yashima, K. Sato, T. Hayakawa, N. Hara, *J. Catal.*, **26**, 303 (1972).

[15] K. Hatada, Y. Takeyama, Y. Ono, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **51**, 448 (1975).

[16] A. L. McKenzie, C. T. Fishel, R. J. Davis, *J. Catal.*, **138**, 547 (1992).

[17] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguía, *J. Catal.*, **178**, 499 (1998).

[18] V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. I. Di Cosimo, *J. Catal.*, **215**, 220 (2003).

[19] T. Ito, T. Sekino, N. Moriai, T. Tokuda, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans. 1*, **77**, 2181 (1981).

[20] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Appl. Catal.*, **36**, 189 (1988).

[21] T. Ito, T. Murakami, T. Tokuda, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans. 1*, **79**, 913 (1983).

[22] T. Ito, M. Kuramoto, M. Yoshioka, T. Tokuda, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4411 (1983).

[23] V. Solinas, I. Ferino, *Catal. Today*, **41**, 179 (1998).

[24] A. Gervasini, A. Auroux, *J. Therm. Anal.*, **37**, 1737 (1991).

[25] A. Auroux, A. Gervasini, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6371 (1999).

[26] A. Auroux, F. Artizzu, I. Ferino, E. Rombi, V. Solinas, G. Petrini, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **92**, 2619 (1996).

[27] I. Ferino, M. F. Casula, A. Corrias, M. G. Cutrufello, R. Monaci, G. Pachina, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1847 (2000).

[28] M. G. Cutrufello, I. Ferino, M. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, *Top. Catal.*, **19**, 225 (2002).

[29] J. Shen, J. M. Kobe, Y. Chen, J. A. Domesic, *Langmuir*, **10**, 3902 (1994).

2.4 通过与探针分子的作用以光谱法研究固体碱

利用光谱技术研究被吸附的探针分子可以直接了解有关吸附位的本质以及碱性位与反应物分子间相互作用的相关信息。通过选择合适的探针分子和合适的吸附条件，我们可以获得关于表面碱性位的位置、碱性强度、与吸附分子反应能力等方面的详细信息。最常用的方法是红外光谱[1~3]，MAS NMR 和电子能谱也常常被用到。

2.4.1 吸附态二氧化碳的红外光谱

CO_2与碱性位的相互作用有不同的方式，借此研究者可以区分碱性位的不同类型。[1] CO_2与表面的羟基或氧离子作用可形成碳酸盐物种。被吸附的碳酸盐物种的结构可分为：① 碳酸氢盐；② 单齿配位碳酸盐；③ 双齿配位碳酸盐；④ 桥式碳酸盐；⑤ 游离碳酸盐，如图 2.4.1 所示。表 2.4.1 列出了表面可能存在的CO_2物种的红外(或拉曼)谱带。[3]值得提醒的是，CO_2也会吸附在表面金属离子上。

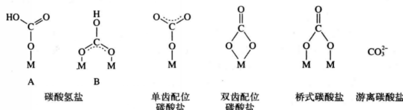


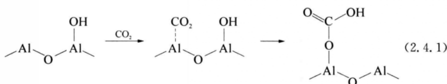
图 2.4.1 氧化物表面存在的碳酸盐物种

表 2.4.1 碳酸盐物种的红外谱带及归属(频率，单位 cm^{-1})

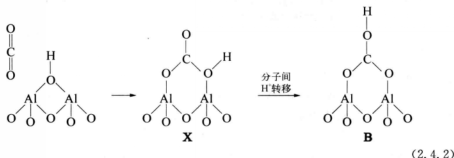
	碳酸氢盐	单齿配位碳酸盐	双齿配位碳酸盐	桥式碳酸盐	游离碳酸盐
ν(OH)	3 610~3 620				
ν_s(O—C—O)	1 440~1 450	1 350~1 420	1 260~1 350	1 800~1 870	
ν_{as}(O—C—O)	1 645~1 670	1 490~1 560	1 620~1 680	1 130~1 280	1 440~1 450
δ(C—O—H)	1 220~1 280				

CO_2与表面碱性的 OH 基团作用形成碳酸氢盐。以 $\gamma-Al_2O_3$为例，Haneda 等观察到了碳酸氢盐物种在 1 645，1 480 和 1 255 cm^{-1}的谱带[4]，而 Parkyns 除了观察到相应的 1 640，1 480 和 1 233 cm^{-1}的谱带外，还发现了 3 605 cm^{-1}对应于 OH 伸缩振动的谱带。[5] 在 Al_2O_3上不同的 OH 基团中，能形成碳酸氢盐物种的主要是和不饱和单配位离子结合的 OH 基团(3 800 cm^{-1})。

利用$^{13}CO_2$和/或氘代 Al_2O_3的同位素谱带位移研究了碳酸氢盐物种的结构。[5,6]一般认为碳酸氢盐物种是通过把 Al 离子上弱吸附的 CO_2插入到表面 OH 基团中而形成的。图 2.4.1(A)是 Parkyns 提出的结构。[5]



随后，Baltrusaitis 等根据红外谱带的同位素位移和量子化学计算提出了桥式结构 **B**（式 2.4.2）。[7] 在这个结构中，质子停留在来源于 CO_2 的氧原子上而不是表面 OH 的氧原子上。以下是作者提出的碳酸氢盐形成的机理。



(2.4.2)

第一步是 CO_2 以线式或桥式吸附在 OH 旁边的位置上。接着是 OH 对活化的 CO_2 分子的亲核进攻，形成初始态的碳酸氢盐（**X**）。初始结构 **X** 然后重排形成更稳定的结构 **B**。由于反应的能垒高，该重排反应不会直接进行（分子内的重排），而是通过旁边的表面物种（OH 或碳酸盐基团）进行。初始结构中的质子一旦迁移到旁边的表面物种，会回到碳酸盐上，但不是原来的位置，而是形成结构 **B**（分子间的重排）。

Lercher 等研究了 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物上的 CO_2 吸附，观察到了碳酸氢盐的形成。[8] 碳酸氢盐的对称振动峰的位置（1 417～1 450 cm^{-1}）取决于混合氧化物的组成，也就是随 MgO 含量增加振动波数减小。他们把这个现象归结于 MgO 含量增加引起的碱强度的增加。

在氧化锆上观察到了三个 OH 振动峰，3 765，3 745 和 3 650～3 670 cm^{-1}[9]，分别归属于端基、桥式和三桥式羟基。四方 ZrO_2 中羟基以双桥式为主，而单斜 ZrO_2 中则主要是三桥式。在室温下吸附 CO_2，可以观察到三种碳酸盐：碳酸氢盐（1 225，1 450 和 1 625 cm^{-1}），双齿配位碳酸盐（1 325，1 335，1 498，1 556 和 1 640 cm^{-1}）和多齿配位碳酸盐（1 420 和 1 450 cm^{-1}）。三桥式 OH 上主要形成碳酸氢盐。[9] Bensitel 也报道过关于 ZrO_2 吸附 CO_2 的类似结果。[10]

TiO_2，Al_2O_3 和 ZrO_2 吸附 CO_2 形成碳酸氢盐。[11,12] 例如，吸附 CO_2 后 Al_2O_3 上出现 1 640，1 440 和 1 230 cm^{-1} 的峰，TiO_2 上出现 1 590，1 435 和 1 220 cm^{-1} 的峰。这些样品表面形成的碳酸氢盐的 δ(O—H)峰（约 1 225 cm^{-1}）的峰强度与样品对 COS 水解反应的催化活性有很好的对应关系（见图 2.4.2）。实际上 COS 与表面碱性 OH 基团作用形成的碳酸硫氢物种（$HSCO_2^-$）被认为是 COS 水解的中间体。[13,14]

表面的氧化物离子要参与单齿配位、双齿配位和桥式碳酸盐物种的形成，取决于附

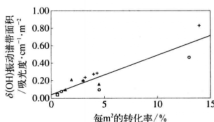


图 2.4.2 COS 水解活性与催化剂 $TiO_2-Al_2O_3$(△),TiO_2-ZrO_2(○),$ZrO_2-Al_2O_3$(+)表面吸附 CO_2 后形成的碳酸氢盐的数量之间的关系

引自 C. Lahausse, F. Maugé, J. Bachelier, J. C. Lavalley, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **91**, 2907 (1995), p. 2910, Fig. 7。

近的金属离子的介入(见图 2.4.1)。游离态的碳酸盐离子(D_{3h}对称性)的不对称振动峰(ν_3)在 1 415 cm^{-1}。变成吸附态后,该对称性下降,对应碳酸盐物种的两个峰出现在 ν_3 振动峰的两侧。振动峰的分裂($\Delta\nu_3$)可以用来表征形成物种的结构。150～250,250～350 和>400 cm^{-1}分别对应表 2.4.1 所列的单齿配位、双齿配位和桥式物种。[1,15] Al_2O_3 上,除了碳酸氢盐(3 605,1 640,1 480 和 1 235 cm^{-1})外,还观察到单齿配位(1 530 和 1 370 cm^{-1})、双齿配位(1 660 和 1 230/1 270 cm^{-1})和桥式碳酸盐(1 850 和 1 180 cm^{-1})。其相对强度取决于 Al_2O_3样品的预处理条件。[5,16]在 1 440～1 445 cm^{-1}还观察到游离态的碳酸盐。

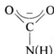
Fukuda 和 Tanabe 在室温吸附了 CO_2 的 MgO 表面观察到了两种双齿配位的碳酸盐(1 670,1 315,1 000 和 850 cm^{-1};1 630,1 280,950 和 830 cm^{-1})和一种单齿配位的碳酸盐(1 550,1 410,1 050 和 860 cm^{-1})。[17]在 CaO 上室温下只形成单齿配位物种。单齿配位碳酸盐的反对称伸缩振动(1 540～1 580 cm^{-1})与对称伸缩振动(约 1 420 cm^{-1})的波数差随碱土金属氧化物中晶格氧电荷增加而减少。[17]Davydov 等在室温吸附 CO_2的 MgO 上观察到了至少四种碳酸盐:碳酸氢盐、单齿配位碳酸盐、双齿配位碳酸盐和游离态碳酸盐(1 450 cm^{-1})。[18]与 Fukuda 和 Tanabe 的工作[17]相一致,在 CaO 上只观察到单齿配位碳酸盐。[18]Phillip 等报道在 373 K 吸附 CO_2的 MgO 和 CaO 上单齿配位碳酸盐物种占绝对多数。[19]

$La(OH)_3$在 1 073 K 真空脱水得到的 La_2O_3室温下吸附 CO_2,只有单齿配位物种(1 300 和1 500 cm^{-1}双峰,还有 1 000 和 860 cm^{-1}峰)。[20]CO_2的吸附量大约为 1 个 CO_2分子/表面 O^{2-}离子。由于焙烧后样品表面缺少羟基,因而没有碳酸氢盐形成。522 K 抽空处理后,在 1 310 和 1 563 cm^{-1}处出现对应于双齿配位碳酸盐物种的弱吸收峰,这是由于表面覆盖度下降引起单齿配位物种结构重排造成的。单齿配位碳酸盐在 573 K 时消失,在≥673 K 时双齿配位碳酸盐消失。

在 $MgO-Al_2O_3$混合氧化物上,吸附 CO_2产生碳酸氢盐、单齿配位碳酸盐、双齿配位碳酸盐和两种线形配位在金属离子上的 CO_2物种。[8,21]预吸附吡啶可以抑制线形 CO_2物种的形成。单齿配位碳酸盐的振动波数变化规律与 Fukuda 和 Tanabe 所述一致。[17]

Díez 等研究了 MgO，Al_2O_3 和由水滑石焙烧得到的 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物上的 CO_2 吸附。[22] 如图 2.4.3 所示，可监测到三种吸附物种：碳酸氢盐、单齿配位碳酸盐和双齿配位碳酸盐，对应于 CO_2-TPD 图谱上三个脱附峰（见 2.3.3 节）。

二氧化碳与表面的氨基作用形成甲氨酸盐阴离子。



因此，当腺嘌呤或胍修饰的 Ti-SBA-15 样品处于 CO_2 气氛中，除了碳酸盐物种外，还可以观察到对应于甲氨酸盐物种的 1 609 和 1 446 cm^{-1} 峰。甲氨酸盐物种被认为是环氧化合物与 CO_2 反应制备环状碳酸盐的中间体。[23,24]

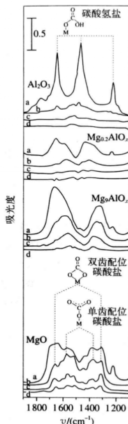


图 2.4.3　预吸附 CO_2 的 MgO，Mg_9AlO_x，$Mg_{0.2}AlO_x$ 和 Al_2O_3 样品在不同温度脱附后的红外光谱

a—298 K　b—373 K　c—473 K　d—573 K

引自 V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. J. Di Cosimo, *J. Catal.*, **215**, 220 (2003), p. 225, Fig. 4。

2.4.2　吸附态吡咯的光谱研究

酸性分子吡咯在碱性位上的吸附曾用 IR，XPS，MAS NMR 等方法来研究。在红外光谱中，ν(NH) 的频率位移常常被用来表征与 H 原子相互作用的碱性位的碱强度。ν(NH) 峰的红移与碱强度增加有关。Scokart 和 Rouxhet 研究了 Al_2O_3，MgO 和 ThO_2 上的吡咯吸附。Al_2O_3，MgO 和 ThO_2 样品的 ν(NH) 峰分别位于 3 230，3 360 和 3 340 cm^{-1}。[25,26] 表明 Al_2O_3 的碱性要强于 MgO 和 ThO_2。氟化可以去除 Al_2O_3 的碱性位。碱处理则可以提高碱强度，NH 峰的显著位移可以证明这一点，Na 和 K 处理的 Al_2O_3 的 NH 峰位置为 3 200 和 3 160 cm^{-1}。Mg 处理的 Al_2O_3 的碱性处于 MgO 和 Al_2O_3 之间。因此，碱强度增加的次序为 $MgO < MgO-Al_2O_3 < Al_2O_3$，$ThO_2 <$ Na-和 K-Al_2O_3。SiO_2 和 $SiO_2-Al_2O_3$ 上没有吸附，表明其表面没有碱性位。

沸石上吡咯的吸附已被各种技术广泛研究过。Barthomeuf 研究了 X，Y，L，丝光沸石和 ZSM-5 上吡咯吸附的红外光谱。[27] 阳离子丝光沸石的碱强度次序为 Li<Na<K<Rb<Cs。X，Y，L 沸石也有类似的变化趋势。如果阳离子相同，沸石的碱强度随铝含量的增加而增强（L<Y<X），丝光沸石例外。沸石的碱性位来源于骨架中的氧负离子。Barthomeuf 根据 Sanderson 电负性均衡原理估算了骨架氧离子的负电荷。[27,28] 图 2.4.4 给出了沸石中氧原子的电荷与吡咯 ν(NH) 波数间的关系。对每一种沸石红外峰的位移都随电荷数增加而增大，说明 ν(NH) 振动峰可以用作比较沸石碱强度的依据，但只能应用于同样结构的沸石。利用 IR、XPS 和 MAS NMR，对吡咯与沸石的相互作用进行了更详细的研究，结果将在 4.2.1 节中讨论。

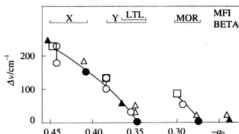


图 2.4.4 吡咯 NH 红外振动的减少与沸石经不同离子交换后氧的电荷数降低的关系

●：Li，△：Na，□：Rb，▲：Cs

引自 D. Barthomeuf，*Acidity and Basicity of solids*；*Theory*，*Assessment and Utility*，(eds. J. Fraissard，L. Petraski) NATO ASI ser.，C. Vol. 444，p. 181，Kluwer Academic Publishers (1984)，p. 189，Fig. 4。

吡咯作为探针分子的主要缺点是吡咯在加热下很容易聚合或分解，Barthomeuf 建议使用新蒸馏得到的吡咯且吸附后迅速记录图谱。[29] 在这样的条件下沸石上一般观察不到聚合发生，而在碱性氧化物上则有可能。

Binet 等指出在更碱性的氧化物上吡咯容易发生解离吸附。[30] 当吡咯吸附在氧化铈(CeO_2)和氢气还原的氧化铈(Ce_2O_3)时，分别在 3 670 和 3 628 cm^{-1} 出现 OH 伸缩振动峰，说明 H^+ 被表面的氧离子抽取，而且出现了对应于吡咯负离子的 ν(环)和 ν(C—H)的振动峰。吡咯离子通过静电作用被 Ce^{4+} 或 Ce^{3+} 所稳定。在高度脱羟基的氧化铝[30] 和由水滑石制备的 $MgO-Al_2O_3-NiO$ 混合氧化物[31] 上吸附吡咯后也观察到了吡咯负离子，同时，还出现了一个新的与氢键作用的 OH 峰，表明吡咯负离子与 OH 间形成了氢键($OH\cdots Py^-$)。

在这些氧化物表面形成吡咯离子说明其碱性要远强于那些对于吡咯的吸附只是氢键作用的材料，如碱金属离子交换沸石。

2.4.3 吸附态 $CHCl_3$ 和 $CDCl_3$ 的红外光谱和 MAS NMR 谱

卤代甲烷有氢键作用时其 C—H 伸缩振动峰发生红移。Paukshits 等提出用三氯甲烷作为探针分子来表征固体碱。[32] 此方法的优点在于 $CDCl_3$ 是一个弱碱，它与质子或非质子中心的化学作用很弱，而且 ν(CD)峰不会与表面 OH 峰重叠，可以清楚地区分出探针分子与碱性位作用所形成的复合物。

Paukshits 等用 IR 研究了 $CHCl_3$ 和 $CDCl_3$ 在各种氧化物上的吸附。[32] 氧化硅吸附 $CDCl_3$ 的光谱上出现 2 265 cm^{-1} 的吸收峰(对于 $CHCl_3$，峰位置在 3 035 cm^{-1})，接近于气相吸附质的 C—D(或 C—H)振动峰位置。硅羟基 SiOH 峰位置在 3 740 cm^{-1}，位移了 45 cm^{-1}，与吸附 CCl_4 时的位移相近。因此，可以认定 $CDCl_3$(或 $CHCl_3$)中的氯原子与羟基中的质子作用，分子中 D 或 H 原子不与表面成键(见图 2.4.5 中 **A** 型)。当 $CDCl_3$ 吸附在 Al_2O_3，BeO 和 MgO 上时，光谱中在 2 210～2 220 cm^{-1} 和 2 245～2 250 cm^{-1} 出现两个峰，与此同时 OH 峰的振动频率减小。前一个峰可认为是 **C** 型吸附态，涉及表面强碱性的氧负离子；后者对应于 **B** 型或 **B′** 型吸附态，涉及弱碱性的 OH 基团。

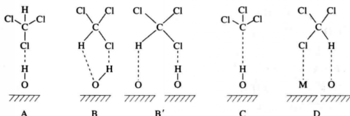


图 2.4.5　$CHCl_3$ 的吸附态

Barteau 等研究了 Al_2O_3 和改性 Al_2O_3 对于 $CDCl_3$ 的吸附。[33] 吸附 $CDCl_3$ 后，所有样品的红外谱图上都出现 2 253 cm^{-1} 的峰，对应于 $CDCl_3$ 与弱碱中心（OH 基团）的作用。对于 Na^+ 或 Mg^{2+} 修饰的 Al_2O_3，还出现 2 225 cm^{-1} 的峰，对应于 $CDCl_3$ 与 Al_2O_3 表面桥氧（Al—O—Al）的作用。

在 293 K 时 MgO 吸附 $CDCl_3$ 后，Davidov 等观察到了两个 ν(CD) 峰，分别在 2 230 和 2 190～2 220 cm^{-1}。[34] 他们认为前者对应于与表面 OH 基团弱相互作用的 $CDCl_3$ 分子，后者则为与表面氧离子强作用的 $CDCl_3$ 分子。[34]

Huber 和 Knözinger 在吸附 $CHCl_3$ 的 MgO 样品上观察到两组峰（3 011 和 1 240 cm^{-1}，2 983 和 1 216 cm^{-1}）。[35] 如果吸附 $CDCl_3$，则出现的峰是 2 245 和 2 220 cm^{-1}。他们把这两个峰归属为 **C** 型和 **D** 型吸附态。出现 **B** 型或 **B′** 型吸附态的观点被反驳了，因为他们没有观察到 3 750 cm^{-1} 处 OH 峰的位移。

Xie 等报道了碱金属离子交换的 X 沸石上会发生 $CHCl_3$ 吸附[36]，并观察到两个不同的C—H伸缩振动峰，一个固定在大约 2 995 cm^{-1} 处，另一个则与金属离子有关。两个都归属为 $CHCl_3$ 分子与晶格氧的结合（**C** 型吸附态）。前者是 $CHCl_3$ 与邻近 Na^+ 的氧离子的作用，后者是 $CHCl_3$ 在邻近 K^+，Rb^+ 或 Cs^+ 的氧离子上的吸附。吸收峰按以下次序红移：Li(3 015 cm^{-1})>Na(2 995 cm^{-1})>K(2 966 cm^{-1})>Rb(2 945 cm^{-1})>Cs(2 925 cm^{-1})。在 Y 沸石上可以观察到类似的结果。图 2.4.6 表示的是 C—H 伸缩振动频率与晶格氧所带负电荷数（由 Sanderson 电负性均衡原理计算）的关系。作者的结论是沸石的碱性主要取决于骨架氧的负电荷，此电荷数与沸石类型有关，也与骨架外的阳离子有关。吸附 $CDCl_3$ 的碱金属离子交换的 X 和 Y 沸石上可观察到类似的结果。[37]

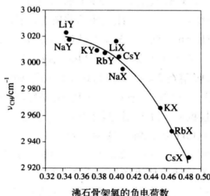


图 2.4.6　吸附的 $CHCl_3$ 的 C—H 振动频率与计算得到的 X 和 Y 沸石上氧电荷数的关系

引自 J. Xie, M. Huang, S. Kaliaguine, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **58**, 217 (1996), p. 226, Fig. 5。

Bosch 等用 IR 和 MAS NMR 研究了一系列碱金属离子交换 Y 沸石上 $CDCl_3$ 的吸附。[38] 在红外光谱上他们也观察到两个峰。以 CsNaY 为例，吸收峰出现在 2 243 和 2 209 cm^{-1}。与

Xie 等[36]和 Rymsa 等[37]的解释不同，他们将这两个峰归属于两个不同的吸附态：**C** 型（2 209 cm^{-1}）和 **D** 型（2 243 cm^{-1}）。对于 NaY，KY，RbY 和 CsNaY，C 型的 C—D 伸缩振动分别为 2 225，2 220，2 205 和 2 209 cm^{-1}。与 IR 谱不同，在 ^{1}H MAS NMR 图谱中，不同 Y 沸石吸附 $CHCl_3$ 后只出现一个峰。作者把这一现象归结为两种谱学方法时间尺度不同；**C** 型和 **D** 型吸附态间一定存在易发生的相互转化。除 KY 外，质子的化学位移随碱金属离子尺寸增大而增加，反映出碱强度的变化趋势。^{23}Na MAS NMR 也证实了 Na^{+} 离子与吸附的 $CHCl_3$ 间的相互作用。

Sánchez-Sánchez 等在 X 沸石上得到了类似的 NMR 结果。[39]无论是 ^{1}H MAS NMR 的化学位移，还是吸附的 $CHCl_3$ 的 ν(C—H)伸缩振动频率，与 Sanderson 方法计算得到的骨架氧的平均负电荷有着很好的关联性。他们同样发现 ^{13}C 富集的 $CHCl_3$ 的 ^{13}C 化学位移也可以用来衡量 X 和 Y 沸石骨架的碱性。

也有报道用 XPS 研究碱金属离子交换的 X 和 Y 沸石上 $CHCl_3$ 的吸附。[40]

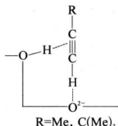
在某些情况下 $CDCl_3$ 的使用也有一定的局限。有报道称 $CHCl_3$（$CDCl_3$）在 Al_2O_3 表面会分解形成甲酸盐或在室温下就可以与表面 OH 发生 H—D 交换反应。[41]

2.4.4 吸附态炔烃的红外光谱

炔烃是含 C—H 的弱酸，可以与表面的碱性位发生作用。与氧化物表面的氧负离子的氢键相互作用会使 C—H 键的伸缩振动发生红移。红移的程度取决于氧负离子的碱强度。炔烃也可能在表面发生解离。

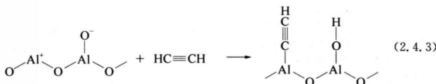
280 K 吸附在 MgO 上的乙炔在 3 150 cm^{-1} 处出现宽化的不对称峰，对应于 CH 伸缩振动（ν_3）[35]，此峰比气相乙炔的振动低了 137 cm^{-1}。非红外活性的 ν_2 振动被活化，出现在 1 942 cm^{-1} 处。ν_2 振动模式的出现和 ν_3 振动的红移表明生成 H 键配合物。

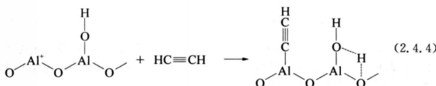
Mordenti 等研究了 MgO 和硅胶上丙炔和 2，2－二甲基丁炔的吸附。[42]相对于气相丙炔，吸附在 MgO 上后其 ν(≡CH)振动峰红移了 66 cm^{-1}，半峰宽（FWHM）为 140 cm^{-1}。2，2－二甲基丁炔的 ν(≡CH)振动峰红移了 79 cm^{-1}，半峰宽为 121 cm^{-1}。这些现象表明酸性的 C—H 基团与表面 O^{2-} 离子发生了强相互作用。吸附丙炔后 MgO 位于 3 755 cm^{-1} 的 ν(OH)振动峰红移为 3 693 和 3 588 cm^{-1} 两个峰，而吸附 2，2－二甲基丁炔后则红移为 3 082，3 621 和 3 488 cm^{-1} 三个峰。这些结果表明在 MgO 表面存在了不同类型的吸附位。作者的结论是炔烃与表面氧负离子发生强相互作用，同时与优先处于 MgO 表面角上位置的羟基发生作用。至于硅胶上吸附炔烃，ν(OH)振动峰的位移很小。吸附分子通过 C≡C 键的 π 电子与表面 OH 发生弱相互作用。[42]



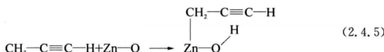
Chizallet 等也研究过丙炔在 MgO 表面的吸附。[43]当 0.98 μmol 的丙炔引入到 MgO 薄片表面，ν(C≡C)振动峰发生红移(≈50 cm^{-1})，并出现了 2 088 和 2 079 cm^{-1}两个峰。至于 ν(OH)振动，3 735 cm^{-1}处的峰减弱，还出现 3 711 和 3 696 cm^{-1}两个新峰，这可能是由于 OH 基团的扰动造成的。而且 3 441 cm^{-1}处出现一个新的强 ν(OH)振动峰。2 088，2 079 和3 441 cm^{-1}处的峰归属为丙炔的解离吸附。出现两个 ν(C≡C)振动峰表明有两种类型的碱性位。从引入的丙炔量与 3 441 cm^{-1}的峰强度的关系可以得出，解离吸附的丙炔数目约为 0.046 个分子 · nm^{-2}，表明解离只发生在角上。当丙炔的吸附量增加时，ν(C≡C)振动区域除了 2 088 和 2 079 cm^{-1}峰增强外，还出现 2 098 和 2 045 cm^{-1}新吸收峰。两个 ν(≡CH)峰出现在 3 250 和 3 168 cm^{-1}。这些峰被认为是在两种表面氧负离子上的非解离吸附。

Bhasin 等研究了室温下 Al_2O_3上乙炔的吸附。[44]ν(C≡C)振动在乙炔游离态时是没有红外活性的，但在乙炔化学吸附态时其峰强度与 ν(C—H 伸缩)振动一样强。同时，对应于孤立的 OH 基团和氢键作用的 OH 基团的振动峰也增强。作者把这些实验事实归结为乙炔在 Al_2O_3表面成对的 Al^{3+} 和 O^{2-} 位置上的解离吸附。从乙炔的化学吸附量估算，Al_2O_3表面成对位置的数目为 $2\times10^{13}\sim5\times10^{13}$ · cm^{-2}。





ZnO 上吸附 C_2H_2和 C_2D_2后分别出现 3 550 和 2 622 cm^{-1}新吸收峰，说明乙炔发生了解离吸附。[45]吸附丙炔后 3 515 cm^{-1}处出现 OH 峰，吸附 CH_3—C≡CD 也出现了 3 515 cm^{-1}的 OH 峰，而相应的 OD 峰则没有观察到。这个结果说明发生了如下的过程，炔丙基负离子的形成被丙二烯的吸附实验所证实。



Uvarova 等研究了乙炔在 Na^+ 离子交换的沸石上的吸附。300～370 K 短时间的抽空可以很容易并可逆地除去沸石上吸附的乙炔。[46]相对于气相乙炔(3 287 cm^{-1})而言，吸附

在Na-丝光沸石、NaY 和 NaX 上其 C—H 反伸缩振动分别红移了 71,82 和 107 cm^{-1}。这表明乙炔与骨架氧形成了氢键,且数据与我们熟知的此系列沸石碱强度的增加相符。另外也发现了蓝移的振动峰,原因是在可交换的 Na^+ 上形成了 π-络合物。丙炔的吸附结果与此类似。

CsY 上吸附乙炔后在 C—H 振动区域出现了 3 242 和 3 211 cm^{-1} 两个峰,其强度与1 958 和1 950 cm^{-1} 处的 C≡C 伸缩振动峰呈线性关系。[47] 3 242 和 1 958 cm^{-1} 处出现的双峰归属于乙炔的 π-络合物,3 211 和 1 950 cm^{-1} 处出现的双峰归属于 H-键合物种。

C≡H 伸缩振动的红移说明丙炔也形成氢键合的物种。[47]图 2.4.7 给出了碱金属离子交换的沸石上 C—H 键的振动频率与沸石阳离子半径的关系。

图 2.4.7 碱金属离子交换的 Y 沸石上吸附态丙炔的 C—H 伸缩振动频率与阳离子半径的关系

引自 H. Knözinger, S. Huber, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **94**, 2047 (1998), p. 2057, Fig. 16.

为了克服乙炔吸附出现两对 ν(≡CH) 振动峰这一缺点,Lavalley 等用 1-丁炔作为探针来表征碱金属离子交换的沸石。[48]对于 LiNaY 样品,吸附物种的 ν(≡CH) 振动峰出现在3 290 cm^{-1},同时在 3 252 cm^{-1} 有一肩峰。当引入大量 1-丁炔时(30 $\mu mol \cdot g^{-1}$),明显地出现两个(LiNaX 和 NaX)甚至三个(NaY)ν(≡CH)振动峰。由于少量 1-丁炔引入时低波数峰先出现,对应的应该是强碱性位上的吸附。波数减小的次序是:

$$LiNaY(3\,252) > NaY(3\,248) > LiNaX(3\,230) > NaX(3\,142\ cm^{-1})$$

尽管如此,在 Cs 交换的 CsNaX 和 CsNaY 沸石上发生了 1-丙炔转化为 2-丙炔的反应。很难通过 ν(≡CH)振动峰的位置来讨论碱强度,虽然异构化反应的发生说明 Cs 交换的沸石的碱强度高于 NaX 或 NaY。

2.4.5 硝基甲烷的吸附

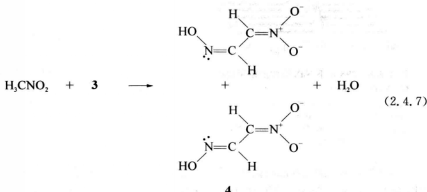
酸式硝基甲烷 **2** 是硝基甲烷 **1** 的一种互变异构体。形成 **2** 的反应平衡常数很小,但强碱溶液可以通过形成酸式负离子 **3** 而促进反应的进行。

$$\underset{\mathbf{1}}{H_3C-N^{+}(=O)O^{-}} \rightleftharpoons \underset{\mathbf{2}}{H_2C=N^{+}(OH)O^{-}} \xrightarrow{碱} \underset{\mathbf{3}}{H_2C=N^{+}(O^{-})O^{-}} \quad (2.4.6)$$

Kheir 和 Haw 用 MAS NMR 研究了 MgO 上硝基甲烷的吸附。[49] ^{13}C MAS NMR 谱

图上除了物理吸附或气相硝基甲烷的信号外，在 104 ppm 处出现一个峰。同位素^{13}C的化学位移与溶液中酸式负离子的化学位移几乎相等。MgO 吸附的$CH_3^{15}NO_2$的^{15}N化学位移为－80 ppm。相对于硝基甲烷，化学位移向高磁场移动与相邻氧的负电荷增加相符。在 473 K，MgO 上的酸式负离子转变为碳酸盐物种。CaO 上的吸附结果几乎完全一样。在 CsX 上形成少量酸式负离子，在酸性沸石上则没有酸式负离子形成。

Lima 等用^{13}C MAS NMR 研究了 $MgO-Al_2O_3$混合氧化物、$MgO-Ga_2O_3$混合氧化物、MgO、$\gamma-Al_2O_3$、NaX、CsX、负载 Cs 的 CsX 上硝基甲烷的吸附。[50,51]室温下硝基甲烷与固体表面的相互作用可分为三种情况。在 NaX 和 CsX 沸石上只观察到物理吸附的硝基甲烷，因为硝基甲烷的 pK_a值为 10.2，而这些样品表面碱性位的 H_- 值低于 10.2。在 Al_2O_3和 $MgO-Al_2O_3$混合氧化物上除了物理吸附的硝基甲烷外还观察到了酸式负离子，表明这些样品有强于 $H_-=10.2$ 的碱性位。形成的酸式负离子在 Lewis 酸性位上稳定。在 MgO，$MgO-Ga_2O_3$混合氧化物和负载 Cs 的 CsX 上，除了物理吸附硝基甲烷和酸式负离子外，酸式负离子还会与硝基甲烷进行二次反应，形成类似于硝基乙醛肟负离子 **4** 的物种。作者认为酸式负离子在这些样品表面的 Lewis 酸性位上不稳定，容易发生二次反应形成硝基乙醛肟。

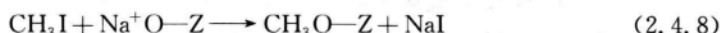


(2.4.7)

红外光谱证实了室温下硝基甲烷吸附在 $MgO-Al_2O_3$混合氧化物、MgO 和 $\gamma-Al_2O_3$上会形成酸式负离子。[52,53]

2.4.6　吸附态碘甲烷的^{13}C MAS NMR

Murray 等报道了利用^{13}C MAS NMR 发现室温下 CH_3I 吸附在 CsX 上会形成甲氧基基团，核磁峰出现在 58 ppm。[54] Bosáček 提出用碘甲烷作为探针表征沸石骨架氧离子的碱强度。[55~57]在碱金属离子交换的沸石上碘甲烷分子发生解离吸附，形成甲氧基和碱金属卤化物。



$$CH_3I + Na^+O—Z \longrightarrow CH_3O—Z + NaI \qquad (2.4.8)$$

这里，O—Z 表示沸石骨架氧。

形成的甲氧基的^{13}C NMR 化学位移反映沸石骨架氧负离子的碱强度。图 2.4.8

给出了 NaX 吸附不同量的碘甲烷时 CH_3I 的交叉极化谱。图谱上有 −18.4 ppm 和 54 ppm 两个峰。前者归属为物理吸附的 CH_3I，后者则为通过反应(2.4.8)形成的键合的甲基，在高覆盖度时，该峰出现肩峰，表明骨架上存在两种吸附位(晶格氧离子)。将不同沸石上化学吸附的 CH_3I 的 ^{13}C 化学位移与沸石的电负性作图，结果见图 2.4.9。电负性的值通过 Sanderson 电负性均衡原理计算。晶格的电负性与化学位移呈线性关系。当沸石电负性增加时，表面键合的甲基(甲氧基)的 NMR 峰朝低场移动，表明甲基上碳的正电荷增加。化学吸附碘甲烷的 ^1H MAS NMR 化学位移与晶格电负性有类似的关系。[58]

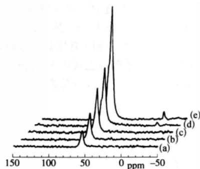


图 2.4.8 298 K 下 NaX 吸附的碘甲烷的 ^{13}C CP MAS NMR 谱

吸附量(mmol · g^{-1})：(a) 0.07，(b) 0.14，(c) 0.22，(d) 0.4，(e) 0.6

引自 V. Bosáček, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10732 (1993), p. 10732, Fig. 2。

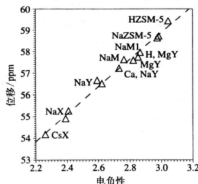


图 2.4.9 沸石的 Sanderson 电负性与表面甲氧基 ^{13}C NMR 化学位移的关系

引自 V. Bosáček, *Z. Phys. Chem.*, **189**, 241 (1995), p. 247, Fig. 5A。

固体强碱可以通过在沸石孔道中引入碱金属氧化物来制备(见 4.2.2 节)。Hunger 等利用吸附 CH_3I 的 ^{13}C MAS NMR 谱研究了化合物引入对沸石碱性的影响。[59,60] 图 2.4.10 为 NaY，CsNaY 和 CsOH/CsNaY(每个 CsNaY 沸石晶胞引入 16 个分子 CsOH)上吸附 CH_3I 后的 ^{13}C CP MAS NMR 谱。沸石在 673 K 焙烧。−20 ppm 峰对应于物理吸附的 CH_3I。NaY (56.7 ppm)和 CsNaY(56.1 ppm)的化学位移与图 2.4.9 的关系式相符。CsOH/CsNaY 的图谱中有很大的对应于甲氧基的 55.4 和 50.3 ppm 峰和一个 61 ppm 的窄峰。甲氧基的 ^{13}C 化学位移从 CsNaY 的 56.1 ppm 变为 CsOH/CsNaY 的 55.4 ppm，表明骨架氧的碱强度在增加。50.3 ppm 峰归属为与浸渍方法引入的碱金属氧化物键合的甲氧基峰。Schenk 等在研究 CsOH 和 Cs 醋酸盐负载的 CsNaY 上 CH_3I 吸附时观察到了类似的结果。[61]

Schenk 等还研究负载碱金属氢氧化物的硅胶上吸附 CH_3I 的 ^{13}C CP MAS NMR 谱。[61] 在脱水的硅胶上吸附 CH_3I 并没有形成甲氧基。在 $NaOH/SiO_2$，KOH/SiO_2，$RbOH/SiO_2$ 和 $CsOH/SiO_2$ 上 ^{13}C 化学位移分别为 49.6，49.3，48.9 和 48.7 ppm。甲氧基的化学位移从 $NaOH/SiO_2$ 的 49.6 ppm 变到 $CsOH/SiO_2$ 的 48.7 ppm，与引入的碱金属的电负性变化趋势是一致的。

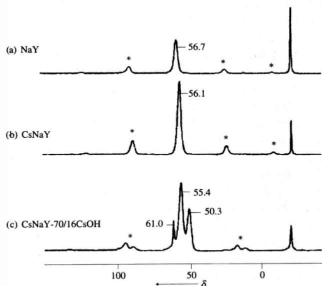


图 2.4.10　脱水沸石(673 K)吸附 CH_3I(16 个分子/晶胞)的 ^{13}C CP MAS NMR 谱

(a) NaY，(b) CsNaY，(c) CsNaY/16CsOH

引自 M. Hunger，U. Schenk，B. Burger，J. Weitkemp，*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*，**36**，2504 (1997)，p. 2506，Fig. 4。

参考文献

[1] J. C. Lavalley，*Catal. Today*，**27**，377 (1996).

[2] J. Ryczkowski，*Catal. Today*，**68**，263 (2001).

[3] H. Knözinger，*Adv. Catal.*，**25**，184 (1976).

[4] M. Haneda，E. Joubert，J.-C. Ménézo，D. Daprez，J. Barbier，N. Daturi，J. Saussey，J.-C. Lavalley，H. Hamada，*Phys. Chem. Chem. Phys.*，**3**，1366 (2001).

[5] N. D. Parkyns，*J. Chem. Soc.*，(*A*)，410 (1969).

[6] Y. Amenomiya，Y. Morikawa，G. Pleizier，*J. Catal.*，**46**，431 (1977).

[7] J. Baltrusaitis，J. H. Jemsen，V. H. Grassian，*J. Phys. Chem.*，**110**，12005 (2006).

[8] J. A. Lercher，C. Colombier，N. Noller，*J. Chem. Soc.*，*Faraday Trans. 1*，**80**，949 (1984).

[9] K. T. Jung，A. T. Bell，*J. Mol. Catal. A*，**163**，27 (2000).

[10] M. Bensitel，V. Moravek，J. Lamotte，O. Saur，J. C. Lavalley，*Spectrochim. Acta*，**43**A，1487 (1987).

[11] C. Lahousse，A. Aboulayt，F. Maugé，J. Bachelier，J. C. Lavalley，*J. Mol. Catal.*，**84**，283 (1993).

[12] C. Lahousse，F. Maugé，J. Bachelier，J. C. Lavalley，*J. Chem. Soc.*，*Faraday Trans.*，**91**，2907 (1995).

[13] J. Bachelier，A. Aboulayt，J. C. Lavalley，O. Legendre，F. Luck，*Catal. Today*，**17**，55 (1993).

[14] F. H. Hoggan，A. Aboulayt，A. Pieplu，P. Nortier，J. C. Lavalley，*J. Catal.*，**149**，300 (1994).

[15] Ya. M. Grigor'ev, D. V. Pozdnyakov, V. N. Filmonov, *Russ. J. Phys. Catal.*, **46**, 183 (1972).
[16] N. D. Parkyns, *J. Phys. Chem.*, **75**, 526 (1971).
[17] Y. Fukuda, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **46**, 1616 (1973).
[18] A. A. Davydov, M. L. Shepot'ko, A. A. Budneva, *Kinet. Katal.*, **35**, 272 (1994).
[19] B. Phillip, K. Omata, A. Aoki, K. Fujimoto, *J. Catal.*, **134**, 432 (1992).
[20] M. P. Rosynek, *J. Catal.*, **48**, 417 (1977).
[21] C. Morterra, G. Ghiotti, F. Boccuzzi, S. Coluccia, *J. Catal.*, **51**, 299 (1978).
[22] V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. J. Di Cosimo, *J. Catal.*, **215**, 220 (2003).
[23] R. Sivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.*, **233**, 1 (2005).
[24] R. Sivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **90**, 314 (2006).
[25] D. Scokart, F. G. Rouxhet, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans. 1*, **76**, 1476 (1980).
[26] D. Scokart, F. G. Rouxhet, *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 96 (1982).
[27] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, **88**, 42 (1984).
[28] D. Barthomeuf, in: *Acidity and Basicity of solids*; *Theory*, *Assessment and Utility* (eds. J. Fraissard, L. Petraski) NATO ASI ser., C. Vol. 444, p. 181, Kluwer Academic Publishers, 1994.
[29] D. Barthomeuf, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **38**, 521 (1996).
[30] C. Binet, A. Jadi, J. Lamotte, J. C. Lavalley, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **92**, 123 (1996).
[31] O. Cairon, E. Dumitriu, C. Guiman, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 8015 (2007).
[32] E. P. Paukshits, N. S. Kostsarenko, L. G. Karakchev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **12**, 315 (1979).
[33] P. Barteau, M.-A. Kellens, B. Delmon, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **87**, 1425 (1991).
[34] A. A. Davidov, M. L. Shepotoko, A. A. Yurchenko, K. Jiratova, *Kinet. Catal.*, **12**, 315 (1979).
[35] S. Huber, H. Knözinger, *J. Mol. Catal. A*, **141**, 117 (1999).
[36] J. Xie, M. Huang, S. Kaliaguine, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **58**, 217 (1996).
[37] U. Rymsa, M. Hunger, H. Knözinger, J. Weitkemp, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **125**, 197 (1999).
[38] E. Bosch, S. Huber, J. Weitkemp, H. Knözinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 579 (1999).
[39] M. Sánchez-Sánchez, T. Blasco, F. Rey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4529 (1999).
[40] J. Xie, M. Huang, S. Kaliaguine, *Appl. Surf. Sci.*, **115**, 157 (1997).
[41] T. A. Gordimova, A. A. Davydov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **23**, 233 (1983).
[42] D. Mordenti, P. Grotz, H. Knözinger, *Catal. Today*, **70**, 83 (2001).
[43] C. Chizallet, M. L. Bailly, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J. M. Kraft, P. Bazin, J. Saussey, M. Che, *Catal. Today*, **116**, 196 (2006).
[44] M. M. Bhasin, C. Curran, G. S. John, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3973 (1970).
[45] C. C. Chang, R. J. Kokes, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7518 (1970).
[46] E. B. Uvarova, L. M. Kustov, V. B. Kazansky, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 254 (1995).
[47] H. Knözinger, S. Huber, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **94**, 2047 (1998).
[48] J. C. Lavalley, J. Lamotte, A. Travert, J. Czyniewska, M. Ziolek, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **94**, 331 (1998).
[49] A. A. Kheir, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 817 (1994).
[50] E. Lima, L. C. De Ménorval, D. Tichit, M. Laspéras, P. Graffin, F. Fajula, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4070 (2003).

[51] E. Lima, M. Laspéras, L. C. De Ménorval, D. Tichit, F. Fajula, *J. Catal.*, **223**, 28 (2004).
[52] M. Yamaguchi, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **93**, 3581 (1997).
[53] N. Nesterenko, E. Lima, P. Griffin, L. C. De Ménorval, M. Laspéras, P. Graffin, D. Tichit, F. Fajula, *New J. Chem.*, **23**, 665 (1999).
[54] D. K. Murray, J.-W. Chang, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4732 (1993).
[55] V. Bosáček, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10732 (1993).
[56] V. Bosáček, *Z. Phys. Chem.*, **189**, 241 (1995).
[57] V. Bosáček, R. Klik, F. Genoni, F. Rivetti, F. Figueras, *Magn. Res. Chem.*, **37**, S135 (1999).
[58] V. Bosáček, H. Ernst, D. Freude, T. Mildner, *Zeolites*, **18**, 196 (1997).
[59] M. Hunger, U. Schenk, B. Burger, J. Weitkemp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2504 (1997).
[60] M. Hunger, U. Schenk, B. Burger, J. Weitkemp, *J. Mol. Catal. A*, **134**, 97 (1998).
[61] U. Schenk, M. Hunger, J. Weitkemp, *Magn. Res. Chem.*, **37**, 575 (1999).

2.5 探针反应

2.5.1 用探针反应表征碱性位

探针反应常常被用来表征催化剂的性质。利用探针反应的一大优点是可以选择反应条件如温度与目标反应相近的探针反应。当然，在利用探针反应进行表征之前必须先注意几个要点。

如果反应涉及从反应物抽取质子，那么反应物的 pK_a 值就是估算碱强度的关键因素之一，因为碱性位的 H_- 值必须大于反应物的 pK_a 值。如下所示，从 363～443 K 时 Knoevenagel 缩合反应的速度估算碱金属离子交换的沸石的 H_- 值在 10～13。但是，这些沸石可以在 533 K 时催化苯乙腈与碳酸二甲酯的反应，其中 Rb 和 Cs 交换的 X 沸石还可以在 700 K 时催化甲醇与甲苯的侧链烷基化反应。上述结果清楚地说明这些催化剂可以分别在 533 K 和 700 K 时活化苯乙腈（$pK_a=21.9$）和甲苯（$pK_a=37$）。固体碱的碱强度随温度升高而增强。弱碱在较高的温度下可以催化一系列反应。

一般情况下，仅靠反应的速度无法确定碱性位的强度或数目。因为反应速度与碱性位数目和转换频率都有关，所以必须在单独确定碱性位数目后才能讨论碱性位的性质。

采用合适的探针反应，人们可以区分酸催化剂和碱催化剂，因为在酸性位上和碱性位上产物是不同的。例如，700 K 时 Rb-或 Cs-X 沸石上甲苯与甲醇反应的产物是苯乙烯和乙苯，而在酸性沸石上则生成二甲苯。

不同活性位上生成的产物的比例不能被当作碱性位和酸性位数目的比值，因为侧链烷基化和环烷基化的活化能不同，因此产物的比例与反应温度有关。

最为重要的是探针反应的机理必须清楚，尤其是碱性位如何参与反应以及什么是反应的速率控制步骤。例如，如果产物脱附是速率控制步骤，那么反应的速率就不能与反应物活性或碱性位强度直接关联。

2.5.2 丁烯异构化

正丁烯异构化反应既可以在固体酸也可以在固体碱催化下进行。无论是酸催化还是碱催化的反应机理都已十分清晰，我们将在下面介绍。因此，正丁烯异构化是一个很好的能了解活性位本质(是酸性还是碱性)的探针反应。活性位的本质从产物中两种异构体的选择性上反映出来。无论是酸催化还是碱催化的异构化产物选择性与表 2.5.1 所列平衡数据不同。[1]而且，氘同位素示踪实验能够了解异构化反应是通过酸催化的分子间 H 转移，还是碱催化的分子内 H 转移进行的(参见下文)。

表 2.5.1 丁烯异构体的平衡组成*

温度/K	1-丁烯/%	反-2-丁烯/%	顺-2-丁烯/%
273	1.9	78.9	25.7
323	4.2	70.6	25.2
373	6.9	65.4	28.0
423	10.0	60.2	29.8
473	13.3	56.0	30.6
523	16.8	52.1	31.1

* 根据参考文献[1]中方程式 1 和 3 计算。

从丙烯和 1-戊烯(在 α 位置)的 pK_a 值分别为 35.5 和 38 判断[2]，丁烯的 pK_a 值应该很大。从丁烯上夺取 H^+ 需要很强的碱性位。室温下反应需要 H_- 高于约 35 的碱性位。因此，丁烯异构化是一个很好的表征强碱催化剂的探针反应。很多固体碱催化剂对于低于室温的丁烯异构化反应有活性。

为了与碱催化的异构化反应进行比较，有必要先看看酸催化的丁烯异构化的反应机理，具体如图 2.5.1 所示。表面的 H^+ 加到任何一种丁烯异构体上形成反应中间体 2-丁基正离子，2-丁基正离子是一个亚稳态物种而不是一个活化络合物。在 2-丁基正离子中，C_1，C_2-H 和 C_3 原子处在一个与表面平行的平面上。C_4 甲基从表面延伸出来，留下 C_3 上的两个氢(标记为 H_a 和 H_b)直接朝向表面。C_3 上两个氢的几何结构是不同的，失去 H_a 形成顺-2-丁烯，而失去 H_b 则生成反-2-丁烯。两个 C—H 键的键能十分相近，失去 H_a 或 H_b 的几率相等，因此酸催化的 1-丁烯异构化中顺/反比值十分接近 1，与反应温度无关。

在顺-2-丁烯异构化产物中 1/反式的比值随反应温度而改变，或许还随酸性位的强度而变化。失去 C_1 上三个氢之一形成 1-丁烯的概率要比失去 H_b 形成反-2-丁烯的概率高三倍。但是，伯位 C_1—H 键比仲位 C_3—H 键更强，更难断裂，这也反映在从顺式丁烯转变为 1-丁烯的活化能要高于形成反式异构体的活化能。活化能差别造成的影响一般要超过概率的影响。在很多情况下，在固体酸催化剂上顺-2-丁烯的异构化中 1/反式的比值要低于 1。

在三种异构体间的相互转化中，反应物异构体形成 2-丁基正离子时所加的 H^+ 在产

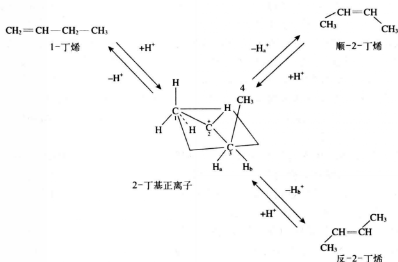


图 2.5.1　固体酸催化的丁烯异构化反应机理

物中得以保存。除了第一次反应物分子与表面的质子作用外，所加的 H^+ 来源于其他烯烃分子。原先表面的质子很快被反应分子产生的质子所替代。因此，在酸催化的正丁烯异构化反应中发生的是分子间的 H 转移。

图 2.5.2 表示的是碱催化的丁烯异构化反应机理。反应的中间体是顺式和反式的烯丙基负离子。碱催化异构化反应的产物选择性取决于两种烯丙基负离子的相对稳定性和它们之间缓慢的相互转化。顺式的烯丙基负离子比反式的稳定，顺式烯丙基负离子和反式之间的直接转化需要克服一个很高的能垒，因为 $C_2—C_3$ 键具有双键特性。

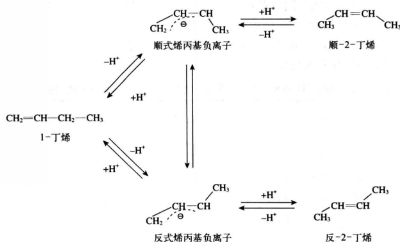


图 2.5.2　固体碱催化的丁烯异构化反应机理

异构化反应是由碱性位从每一个丁烯异构体抽取一个烯丙基质子开始的。抽取1-丁烯的一个H^+形成顺式和反式的烯丙基负离子。由于顺式的烯丙基负离子更稳定，因此，在固体碱表面形成的烯丙基负离子中顺式的浓度要高于反式。烯丙基负离子加H^+过程中几何结构保持不变，顺式和反式的烯丙基负离子加H^+分别生成顺-2-丁烯和反-2-丁烯。因此，在1-丁烯异构化反应的初期生成的顺-2-丁烯要多于反-2-丁烯。抽取顺-2-丁烯的H^+可形成顺式烯丙基负离子。顺式烯丙基负离子和反式烯丙基负离子之间的相互转化要比其加H^+形成1-丁烯慢，所以，在顺-2-丁烯异构化反应初期形成的1-丁烯的量高于反-2-丁烯。

Bank等提出顺式烯丙基负离子比反式的更稳定[3,4]，其稳定的原因可归结为甲基的偶极与带负电π-丙烯基偶极之间的相互作用。在正丁烯异构化反应中通过红外方法对ZnO表面的研究证实了顺式烯丙基负离子的高稳定性[5]，所观察到的物种即使在反应接近平衡状态时仍然主要是顺式烯丙基负离子。

与酸催化的异构化反应的分子间H转移不同，碱催化的丁烯异构化中发生的是分子内H转移。一个分子中被夺取的H原子会回到同一分子上形成异构化产物。

通过氘示踪实验，就是异构化1∶1的$C_4H_8(d_0)$和$C_4D_8(d_8)$混合物，可以区分分子间H转移机理和分子内H转移机理。如果反应涉及分子间H转移，那么产物就应该有d_0，d_1，d_7和d_8物种。相反，如果反应涉及分子内H转移，那么产物只有d_0和d_8。这个方法由Hightower和Hall提出，并被用到$SiO_2-Al_2O_3$和Al_2O_3上的丁烯异构化反应。[6]

丁烯-d_0/d_8异构化的结果可以证实发生了分子内H转移。如表2.5.2所示，典型的碱催化剂BaO上顺-2-丁烯的异构化产物分布说明同位素异构体产物主要是d_0和d_8。[7]典型酸催化剂$SiO_2-Al_2O_3$上的异构化产物分布也列在表2.5.2中。产物(1-丁烯和反-2-丁烯)中主要含有d_0，d_1，d_7和d_8，说明在$SiO_2-Al_2O_3$上发生了分子间H转移。[6]BaO上高d_0/d_8产物比是动力学同位素效应引起的，说明C—H(或C—D)键的断裂(被碱性位抽取一个H^+)速度较慢。分子内H转移机理同样被Y_2O_3[8]，La_2O_3[9,10]，CeO_2[8,10]，TiO_2[11]，Al_2O_3[12]，ZnO[12]和ZnO/SiO_2[13]上顺-2-丁烯异构化以及La_2O_3[9]和ZrO_2[14]上1-丁烯异构化的同位素实验所证实。

表2.5.2　BaO[7]和$SiO_2-Al_2O_3$[6]上顺-2-丁烯d_0/d_8异构化产物的同位素分布

催化剂(反应温度)	产物	含量/%	同位素异构体的组成/%								
			d_0	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8
BaO (273 K)	1-	3.8	67.8	5.5	3.0	0	0	0	0.1	5.8	18.0
	反式	4.0	76.5	8.9	1.7	0	0	0	0	2.2	13.0
	顺式	92.2	47.5	1.0	0	0	0	0	0	1.9	49.3
$SiO_2-Al_2O_3$ (292 K)	1-	1.1	33.7	22.4	2.7	0.1	0	0.2	3.8	21.3	13.8
	反式	7.5	32.6	18.3	1.4	0.1	0	0.3	2.7	21.4	23.2
	顺式	91.4	43.4	1.9	0.2	0	0	0	0.4	4.7	49.4

表 2.5.3 列出了碱催化和酸催化正丁烯异构化反应的特点。部分碱催化正丁烯异构化反应的数据在表 2.5.4 中列出。

表 2.5.3　碱催化和酸催化正丁烯异构化反应的特点

	碱 催 化	酸 催 化
中间体	烯丙基负离子	2-丁基碳正离子
从 1-丁烯而来的顺/反比例	大于 1	接近 1
从顺-2-丁烯而来的 1/反比例	大于平衡值	接近平衡值
反应涉及的 H 转移 (d_0/d_8异构化产物中的同位素分布)	分子内 H 转移 (d_0和 d_8)	分子间 H 转 (d_0, d_1, d_7和 d_8)
CO_2中毒的影响	严重	没有
NH_3中毒的影响	轻微	严重

表 2.5.4　固体碱催化剂上 1-丁烯和顺-2-丁烯异构化中顺/反和 1/反的比值

催化剂	预处理温度/K	反应温度/K	顺/反	1/反	参考文献
Li^0/Al_2O_3		303	1		15
Na^0/Al_2O_3		303	4	0.8	15
LiOH		713	1.6	13.3	16
NaOH		673	6.6	∞	16
KOH	593	593	9	27	16
Na_2O	420	343	1.7		17
K_2O	420	333	2.3		17
Rb_2O	573	413	7.1	7.4	18
Cs_2O	643	413	5.8	22.3	18
MgO	723	303	16		19
CaO	773	303	6		19
SrO	1 273	303	0.75		20
BaO	1 273	273	2.3		7
BaO	823	273	6		7
Y_2O_3	973	273	3.9		8
La_2O_3	973	273	2.8	1.5	8
La_2O_3	923	273	7.7	∞	9
CeO_2	973	473	2.2		8
CeO_2	973	323	4		10

续 表

催化剂	预处理温度/K	反应温度/K	顺/反	1/反	参考文献
TiO_2	723	473	6	13	21
ZrO_2	773	373	7.3		22
ZrO_2	723	371	1.6		14
Cr_2O_3	1 023	室温	50		5
ZnO	753	室温	13	0.95	5
Al_2O_3	803	493	6.25	0.22	6
SnO_2	833	473	19		23
Cs-X	673	423	5		24
K/K-X	673	273	3		24
Rb/Rb-X	673	273	11		24
Cs/Cs-X	673	273	10		24
ZnO-SiO_2	773	523	1.2	0.6	13
Yb/K-Y[a)]	473	273	4.3		25
Eu/K-Y[a)]	473	273	10.4		25

[a)] 用金属的氨溶液负载。

2.5.3 醇脱水和脱氢反应

(1) 醇脱水和脱氢机理

在酸-碱催化剂上醇脱水(和脱氢)反应的机理可以分为以下几类(见图 2.5.3)。[26]

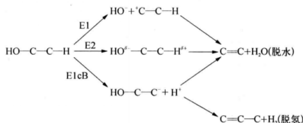


图 2.5.3 醇分解的机理

E1 机理 脱水的第一步是夺取一个 OH 基团形成碳正离子。这个机理发生在强酸催化剂上,如 H^+ 型沸石。酸性中心 A 既可以是 B 酸也可以是 L 酸。在 B 酸位上通过氧鎓离子形成碳正离子,随即发生异构化。因此,1-丁醇变成 2-丁烯是 E1 机理的标志。

E2 机理 同时夺取醇分子的质子和羟基而不形成离子型中间体。此机理同时需要酸性中心和碱性中心。E2 机理的标志是 1-丁醇的反应只产生 1-丁烯或 2-丁烯很少。如果反应物是 2-丁醇,则优先形成 2-丁烯(Saytzev 取向)。氧化铝是典型的 E2 氧化物。

E1cB机理 脱水的第一步是形成负碳离子，也即第一步是C—H键变弱或断裂。此机理发生在强碱催化剂上，如碱土金属氧化物。2-丁醇反应时1-丁烯的高选择性(Hofmann取向)是E1cB机理的标志，而E1和E2机理产生的主要是2-丁烯。如果是E1cB机理，除了脱水还会发生脱氢反应。负碳离子被表面夺取H^-形成脱氢产物，被表面夺取OH^-则形成脱水产物。通常情况下，碱性越强，脱氢的选择性越高。E1cB机理常常被修正。我们后面要介绍的Diez等提出的2-丙醇反应机理就是其中的一个范例。[27]在这个机理中，首先发生醇的解离吸附，形成表面醇盐，随后碱性位夺取α或β位的氢原子形成脱氢或脱水产物。

在E1cB机理中碱性位夺取质子形成负离子物种是脱水的关键步骤。从这个意义上，我们用"负碳离子机理"来概括最初的和修正的E1cB机理。

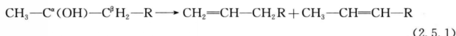
产物中经常能观察到异丙醚，其形成一般认为需要中等强度的酸性位。[28]

氧化铝是最典型的脱水催化剂，Pines和Manassen曾对氧化铝上脱水反应的研究写了综述。[29]丁醇脱水表明Al_2O_3是一个典型的E2催化剂，同时具有酸性位和碱性位。[30]

测量了393～503 K温度范围内Al_2O_3上叔丁醇、仲丁醇和异丁醇气相脱水反应的主要动力学效应。[31]羟基的氘取代并没有产生同位素效应，而β-质子的氘取代的效应明显。从同位素效应对物质结构和反应温度的依赖程度可以得出，在反应温度低于473 K时，在Al_2O_3上三种醇的脱水通过E2类型中间体，也可能有一部分离子中间体的贡献。当温度上升时，离子中间体的贡献增加。所以在高温下，反应有可能通过E1机理进行，当然还与反应物结构有关。

研究了Al_2O_3上等摩尔$t-C_4D_9OH$和$t-C_4H_9OH$混合物以及$(CD_3)_2CH_3COH$转化成$(CD_3)_2C=CH_2$或$(CD_3)(CD_3)C=CD_2$的动力学同位素效应，两种情况下得到的同位素效应(k_H/k_D)都是2.1～2.3。[32]这个数据也是E2机理的标志。

Dautzenberg和Knözinger研究了氧化铝上仲醇的脱水反应。[33]



$$CH_3—C^{\alpha}(OH)—C^{\beta}H_2—R \longrightarrow CH_2=CH—CH_2R + CH_3—CH=CH—R \quad (2.5.1)$$

产物中2-烯烃和1-烯烃的比例(S_{12})随取代基R不同而改变，次序为：

甲基 > 乙基 > 正丙基 > 异丙基 > 叔丁基

因此，取代基改变了β-氢的活性，选择性S_{12}的变化是由于取代基的诱导作用所致。这说明C^{β}—H键的断裂是反应的决速步骤。

Kibby和Hall研究了化学计量的和钙缺陷的羟基磷灰石上各种醇的分解反应。[34]在非化学计量(钙缺陷)的羟基磷灰石(NHAP)上只发生脱水反应。[34]在化学计量的羟基磷灰石(HAP)上则同时发生脱水和脱氢反应。

对于NHAP上15种醇的脱水反应，α-碳上烷基的Taft σ^*值的和，相对于2-丙醇的三个基团(两个甲基、一个氢)$\sigma_0^* = \Sigma\sigma_\alpha^* = 0.49$，与速率常数存在如下的关系：

$$\log(k/k_0) = \rho_\alpha^*(\sigma^* - \sigma_0^*) \quad (2.5.2)$$

503 K和623 K时ρ^*值分别是−5和−4，负值表示α-碳带正电荷。这意味着E2机

理和 E1 机理同时进行。对于 HAP 上伯醇脱水反应，668 K 时 ρ^* 也是负值（−2.3），另一方面，HAP 上脱氢反应的 ρ_α^* 值为正（+1.5）。这表明脱氢反应的过渡态中 α－碳带负电荷。醇盐离子可能是前驱体，氢化物转移是速率控制步骤。

在仲醇脱水反应中 ZrO_2 基催化剂具有很高的 1－烯烃选择性。Yamaguchi 等发现 2－丁醇脱水反应中 ZrO_2 上 1－丁烯的选择性很高。[35] 当然，ZrO_2 对于脱水反应的活性和选择性与制备及预处理方法密切相关。[36~38] ZrO_2 上修饰 NaOH 可显著增加 4－甲基－2－戊醇转化时 1－烯烃的选择性。

镧系和锕系氧化物在 2－己醇和 4－甲基－2－戊醇脱水反应中主要生成 1－烯烃。[39,40] 表 2.5.5 列出了镧系/锕系氧化物上 4－甲基－2－戊醇脱水反应的选择性。[39]

表 2.5.5 金属氧化物上 4－甲基－2－戊醇的脱水反应

氧化物	温度 /K	液时空速 /mL·g⁻¹·h⁻¹	转化率/%	生成的烯烃/%	
				1－烯烃	2－烯烃
Sc_2O_3	680	28	5	95	5
Y_2O_3	685	26	63	96	4
La_2O_3	687	55	39	96	4
CeO_2	623	50	14	86	14
Pr_6O_{11}	697	55	11	92	8
Nd_2O_3	691	55	25	94	6
Sm_2O_3	688	52	24	94	6
Eu_2O_3	700	46	10	95	5
Gd_2O_3	696	48	23	94	6
Tb_2O_3	700	16	2	90	10
Dy_2O_3	677	45	6	97	3
Ho_2O_3	684	52	47	97	3
Er_2O_3	676	45	6	97	3
Tm_2O_3	676	60	6	95	5
Yb_2O_3	676	50	42	97	3
ThO_2	672	26	87	97.5	2.5
UO_2	680	44	49	81	19

引自 A. J. Lundeen, R. van Hoozer, *J. Org. Chem.*, **32**, 3386 (1967), p. 3388, Table VI。

4－甲基－2－戊醇转化反应的选择性与氧化物的酸碱性密切相关，见图 2.3.6。在强酸位上以 E1 机理为主。当 n_B/n_A 增加时，反应机理通过 E2 转为 E1cB。在 n_B/n_A 接近 1 时 1－烯烃（E1cB 机理）的产率最高。进一步提高 n_B/n_A 反应变成了醇脱氢。

（2）2－丙醇和丁醇的脱水与脱氢反应

通常认为在酸性位上发生醇脱水，在碱性位上发生醇脱氢。因此，醇的反应常常被用来表征固体催化剂的酸碱活性位。2-丙醇是被使用最多的醇，而丁醇和环己醇也被用于此表征。从下面讨论的机理角度看，酸性位上发生醇脱水和碱性位上发生醇脱氢的观点并非永远正确。

在 CaO-SiO_2上1-丙醇分解反应中同时发生脱水与脱氢。[41]利用 C_3H_7OD 研究了两个反应的动力学同位素效应。对于脱氢反应，同位素效应 $k_H/k_D=1.9$，表明 OH 断裂是脱氢反应的速率控制步骤。另一方面，对于脱水反应没有观察到同位素效应。脱水反应被认为是在混合氧化物的 B 酸位上通过 E1 机理进行的。

578 K 时 $Cd_3(PO_4)_2$上2-丙醇转化为丙酮。[42]原料中掺入三氯乙酸可以使脱氢变丙酮的反应完全中毒，而掺入吡啶对反应没有影响。这些事实说明反应发生在磷酸盐的碱性位上。

MgO 上2-丙醇反应的选择性则存在争议。一些研究小组发现丙酮和丙烯都是产物。[27,43,44]另一方面，Gervasini 等只发现了丙烯[45]，也有一篇报道称在 543～652 K 碱土金属上只发生脱氢生成丙酮的反应。[46] Hathaway 和 Davis 发现在 MgO 上2-丙醇反应中加入 CO_2会使形成丙酮和丙烯的速率都变慢，表明脱氢和脱水反应都发生在碱性位上。[44]

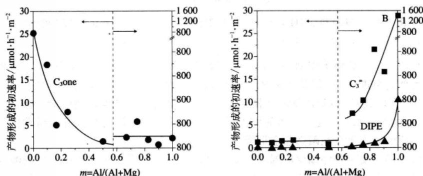


图 2.5.4 MgO，Al_2O_3和 MgO-Al_2O_3混合氧化物上2-丙醇反应的产物分布

533 K 时丙酮(C_3 one)、丙烯($C_3^=$)和异丙醚(DIPE)形成的初速率

引自 V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. J. Di Cosimo, *J. Catal.*, **215**, 223 (2003), p. 227, Fig. 8。

Díez 等研究了 MgO，Al_2O_3和 MgO-Al_2O_3混合氧化物上2-丙醇的分解反应。[27]混合氧化物由不同组成的水滑石在 723 K 分解得到。图 2.5.4 表示的是 533 K 时产物(丙烯、异丙醚和丙酮)形成的初速度与催化剂组成的关系。每种产物的形成速度都与 Al 含量 $m=Al/(Al+Mg)$密切相关。催化剂可分为两类。Al_2O_3和富 Al 样品($m>0.5$)活性高，产物主要为丙烯和异丙醚，而 MgO 和富 Mg 氧化物($m<0.5$)则选择性生成丙酮及少量丙烯。富 Al 样品上形成丙烯和异丙醚是由于 Al—O 成对位上的 E2 类型脱水，富 Mg 样品上丙酮和丙烯的同时形成则是由于存在碱性位，可能的机理见图 2.5.5。作者认为形成丙烯所需碱性位的强度要高于形成丙酮所需。

第一步2-丙醇通过 O—H 键吸附在酸碱成对位上形成一个表面丙氧化物中间体，随后抽取2-丙氧化物中间体的 H^α 或 H^β 形成丙酮或丙烯。两条路线中质子被强碱性位拉

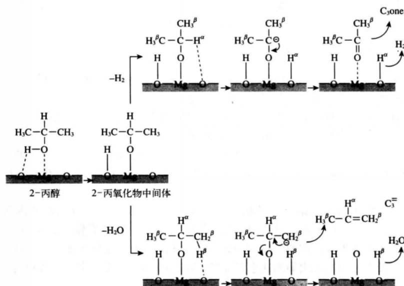


图 2.5.5 MgO 和富 Mg 的 MgO-Al₂O₃ 混合氧化物上 2-丙醇转化成丙酮和丙烯

引自 V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. J. Di Cosimo, *J. Catal.*, **215**, 220 (2003), p. 228, Scheme 2。

走后都形成一个负碳离子中间体。也有文献针对 TiO_2-ZrO_2 混合氧化物上 2-丙醇反应提出过类似的机理。[28] 一般认为形成丙烯所需的碱性位强度比形成丙酮所需的高。[27] 事实上 MgO 在负载 Cs_2O 后丙烯的选择性增加。[47] 这些发现清楚地表明丙烯在强碱性位上生成。因此，醇脱水并非是一个可靠的测量酸性质的表征工具，至少在有强碱性位存在时如此。正确的是丙酮只在碱性位上形成。

选择性还与反应条件如反应温度和 2-丙醇压力密切相关。在 TiO_2 上 2-丙醇反应的脱氢选择性随温度而变化，从最初的 100% 降到 593 K 时的 68%。[48] 在反应物中添加 10 Torr (1.33 kPa) 氧气后丙酮的形成可加快一个数量级。添加极少量的水也会对选择性产生很大影响：丙酮的生成速度迅速提高，而丙烯的形成速度则基本稳定。这表明探针反应的产物(水)改变了表面的酸碱性质。

Yashima 等研究了碱金属离子交换的 X 和 Y 沸石上 2-丙醇的分解。[49] 在 Li^+ 和 Na^+ 交换的沸石上 2-丙醇主要发生脱水反应。在 K^+, Rb^+ 和 Cs^+ 交换的沸石上脱氢和脱水同时发生。2-丙醇的脱水和脱氢可以分别被碱性试剂(吡啶)和酸性试剂(苯酚)选择性中毒。这是初次显示碱金属交换的沸石可充当固体碱催化剂的根据。丙酮的产率随阳离子半径增大而增加，CsX 是例外。由于其他的表征技术说明碱金属离子交换的沸石为弱碱性，因此可以排除丙烯通过负碳离子中间体形成。尽管如此，Jacobs 和 Uytterhoeven 声称碱金属离子交换的沸石的脱氢活性是由于铁杂质而引起的。[50]

Ai 详细研究了金属氧化物催化剂的酸碱性对于气相氧化反应的影响。[51~53] 他使用了 2-丙醇分解作为酸碱性质测试的探针反应。通过考察氧化物组成对 CO_2(或乙酸)的吸附量和 2-丙醇分解的影响，发现用 CO_2(或乙酸)测得的碱性位数目与脱氢速率(r_a，单位

mol • g^{-1} • h^{-1})和脱水速率(r_p)之比,比与单独的脱氢速率(r_a)有更好的相关性。[51,52] 另一方面,脱水的活性与用吡啶(或氨)测得的酸性位数目有很好的对应关系。图 2.5.6 表示的是一系列改性的 V_2O_5 催化剂上单位表面积乙酸氧化反应速率(单位 mol • m^{-2} • h^{-1})与 r_a/r_p 比值的关系。作者得出结论:在酸性分子如乙酸的氧化反应中碱性位起了关键的作用。[53]

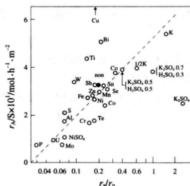


图 2.5.6　金属氧化物上乙酸氧化反应的催化活性与 r_a/r_p 的关系

引自 M. Ai, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **50**, 2579 (1977), p. 2582, Fig. 6。

丁醇反应同样是一个表征表面性质的有效方法。如上所述,1-丁醇转变为 2-丁烯表明是 E1 机理(自由碳正离子),说明表面存在强酸位。从 2-丁醇出发如果是 E2 机理就优先生成 2-丁烯(Saytzev 取向),此时同时需要酸性位和碱性位。在强碱催化剂上,2-丁醇则通过负碳离子中间体选择性地生成 1-丁烯。

表 2.5.6 列出了三个分别符合 E1,E2 和 E1cB 机理的典型催化剂上 1-丁醇和 2-丁醇脱水反应产物丁烯的分布。[26]

表 2.5.6　评价脱水反应机理的丁烯产物典型分布

催化剂(机理)	反应物	1-丁烯/%	2-丁烯/%
BPO_4(E1)	COH—C—C—C	30	70
	C—COH—C—C	30	70
Al_2O_3(E2)	COH—C—C—C	85	15
	C—COH—C—C	20	80
ThO_2(E1cB)	COH—C—C—C	95	5
	C—COH—C—C	90	10

引自 H. Noller, K. Thomke, *J. Mol. Catal.*, **6**, 375(1979)。

氧化锆上 2-丁醇的脱水产物主要为 1-丁烯,说明其与 ThO_2 一样是负离子机理。[35]

521～605 K 时羟基磷灰石上 2-丁醇经过脱氢形成 2-丁酮。[54] 573 K 时 2-丁醇-2-d_1 的脱氢产物是不含氘的 2-丁酮,而醇中的同位素组成不变。2-丁醇脱氢的氢气产物都是 HD。脱氢反应动力学的同位素效应为 1.8 (k_H/k_D)。提出的机理涉及醇盐的形成及随后 α-氢的抽取。

除了 2-丙醇和丁醇外,其他的醇也被用于酸碱性质的表征。Aramendia 等提出使用 1-苯乙醇,生成脱水和脱氢两种产物。[55] 从酸碱位数目(分别由 NH_3 和 CO_2 的程序升温脱附测得)与脱水和脱氢的催化活性之间的关系,作者得出结论:脱氢只发生在碱性位上,而脱水主要发生在酸性位上,虽然碱性位也可以参与。

2.5.4 2-甲基-3-丁炔-2-醇的反应

1991 年 Lauron-Pernot 等提出 2-甲基-3-丁炔-2-醇(MBOH)的气相反应是表征酸性、碱性和两性催化剂的有效手段[56]，并对此方法进行过详细的综述，包括反应条件、失活现象、反应机理和作为探针反应的特点等。[57]

该反应物分子在固体酸上发生脱水反应，在固体碱上则分解成乙炔和丙酮。在两性催化剂上，主要形成 3-羟基-3-甲基-2-丁酮(HMB)(见图 2.5.7)。

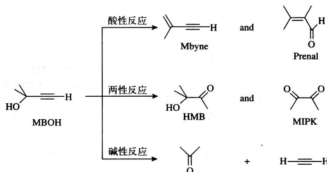


图 2.5.7 在酸性、两性和碱性催化剂上 MBOH 反应的产物

引自 H. Lauron-Pernot, F. Luck, J. M. Popa, *Appl. Catal.*, **78**, 213 (1991), p. 215, Scheme1。

Lauron-Pernot 报道了不同催化剂上 MBOH 分解反应的产物分布，结果见表 2.5.7。[56] 反应在 453 K 脉冲反应器中进行。选择性 S_i 定义为 $S_i=\alpha_i C_i/(\Sigma\alpha_i C_i-C_{MBOH})$，其中乙炔和丙酮的 $\alpha_i=0.5$，除此之外其他产物的 $\alpha_i=1$。

表 2.5.7 不同催化剂上 MBOH 分解反应的产物分布

催化剂	焙烧温度/K	转化率/%	选择性/%					
			Mbyne	Prenal	C_2H_2	丙酮	HMB	MIPK
SiO_2-Al_2O_3	673	25	90	9	0.5	0.5	0	0
MgO	673	70	0	0	52	48	0	0
ZnO	673	20	0	0	50	50	0	0
ZrO_2	673	8	18.0	0	2	18	76	0
Al_2O_3 (0.025%Na_2O)	723	7	16	0	22	23	0	39
Al_2O_3 (0.27%Na_2O)	723	9.5	4.5	0	41	43.5	4.5	6.5
Al_2O_3 (4.1%Na_2O)	723	100.0	0	0	50	50	0	0

数据来自 H. Lauron-Pernot, F. Luck, J. M. Popa, *Appl. Catal.*, **78**, 213 (1991)。

SiO_2-Al_2O_3是一个典型的酸催化剂，3-甲基-3-丁烯-1-炔(Mbyne)的选择性达到90%，同时还形成3-甲基-2-丁烯醛(Prenal)。图2.5.8给出了脱水形成Mbyne和异构化形成Prenal的反应机理。

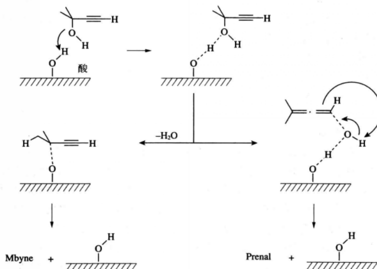


图2.5.8　酸催化剂上MBOH的反应机理

引自H. Lauron-Pernot, F. Luck, J. M. Popa, *Appl. Catal.*, **78**, 213 (1991), p. 220, Scheme 2。

在典型的碱催化剂MgO上MBOH的转化率很高，产物只有乙炔和丙酮。ZnO上虽然转化率低，但反应依然是碱性特征。图2.5.9给出了MBOH分解形成乙炔和丙酮的可能机理。

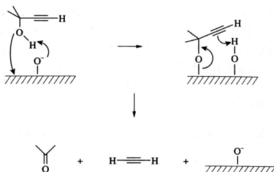


图2.5.9　碱性表面上MBOH的反应机理

引自H. Lauron-Pernot, F. Luck, J. M. Popa, *Appl. Catal.*, **78**, 213 (1991), p. 220, Scheme 2。

在典型的两性氧化物ZrO_2上，主要形成脱水产物HMB。其他报道也证实HMB是ZrO_2表面形成的主要产物。[58,59]其他的产物有乙炔、丙酮、3-甲基-3-丁烯-2-酮(MIPK)

和 Mbyne。产物的分布与催化剂的预处理和反应条件如反应温度有关。MBOH 脱水成 HMB 被认为与表面羟基、或来自原料 MBOH 的微量水、或副反应如丙酮缩合形成的微量水有关。[58]

在含少量 Na_2O 的 Al_2O_3 上，MIPK 是主要产物，但也形成 C_2H_2、丙酮和 Mbyne，表明 Al_2O_3 既具有酸性质也具有碱性质。Na_2O 修饰使得产物转向乙炔和丙酮，显示此时材料已向固体碱转化。另一方面，根据 Lahousse 等的结果，523 K 时 Al_2O_3 上只形成丙酮和乙炔，而在 623 K 时 2-丙醇分解中只发生脱水反应。[60]

ZnO 催化剂上 523 K 时 MBOH 反应只生成乙炔和丙酮，673 K 时 2-丙醇反应只生成丙酮，说明 ZnO 是一个碱性氧化物。[60]

$AlPO_4$ 上生成 Mbyne 的选择性很高（>98%）。但在表面负载 CsCl 后，催化剂变为碱性（生成>91%的丙酮和乙炔）。[61]

Huang 和 Kaliaguine 研究了 453 K 时各种类型沸石上的 MBOH 反应。[62] 在一系列碱金属离子交换的沸石上只形成丙酮和乙炔。初始转化率随阳离子的变化次序为 $Li^+ < Na^+ \approx K^+ < Rb^+ \ll Cs^+$。对于 Na^+ 交换的沸石，NaA，NaX，NaY 上只生成乙炔和丙酮，但在 NaL 上出现了另一个产物 Mbyne(6.5%)。NaX 负载 NaN_3 或醋酸铯后再经过焙烧，其对于碱催化反应的活性大大增加。[63] 在 Na-ZSM-5 上 Mbyne 是主要产物(95.9%)。与 Na-ZSM-5 相反，H-ZSM-5 上除了 Mbyne(49.6%)和 Prenal(3.9%)外，产物中还有选择性高达 45%的 MIPK。Huang 和 Kaliaguine 认为 MIPK 的形成需要强 B 酸位。但是，在 Meir 和 Hölderich 的工作中却发现 393 K 时 Na-ZSM-5 和 H-ZSM-5 上的产物主要是 MIPK(选择性>90%)，还有少量 Prenal。[63]

Costantino 和 Pinnavaia 测定了水滑石(HT)和其焙烧产物上的 MBOH 反应。[64,65] 起始物的组成为 $[Mg_{2.34}Al(OH)_{6.68}][CO_3]_{0.5}\cdot 2.6H_2O$，样品在氦气气氛下 353～723 K 活化 2 h，MBOH 分解反应在 353～423 K 下进行。所有样品上的反应产物只有等摩尔的丙酮和乙炔。如表 2.5.8 所示，在反应温度为 423 K 时，所有样品上 MBOH 的转化率>95%，但是在反应温度为 383 K 或 353 K 时，则可观察到结构不同造成的活性差异。最主要的是，在低于结构破坏温度下进行活化(≤523 K)的样品的活性要比 723 K 产生的氧化物的活性高一个数量级。Tanner 等也报道过类似的结果。[66] 对很多催化反应如丙酮的醛醇缩合生成双丙酮醇[67]，水滑石焙烧得到的 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物的活性很高，而水滑石本身则基本没有活性。产生这种差异的原因还需要进一步的研究。再水合水滑石，层间带有 OH^-，对于 MBOH 分解反应，活性比层间带有 CO_3^{2-} 的水滑石更高。[63]

表 2.5.8 加热活化的水滑石催化剂上 MBOH 的转化

活化温度/K	结构与组成	表面积 $/m^2\cdot g^{-1}$	反应温度 /K	转化率 /%	比活性 $/mmol\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$
353	含孔道和层间水	—	353	22.4	0.020
423	没有孔道水	89	353	47.7	0.044
			423	100	>0.009 30

续　表

活化温度/K	结构与组成	表面积 $/m^2 \cdot g^{-1}$	反应温度 /K	转化率 /%	比活性 $/mmol \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
523	无水 HT	91	353	25.1	0.024
			423	99.9	>0.093
623	碳酸根部分脱除的 HT	107	353	4.7	0.004 3
			383	64.6	0.060
			423	93.5	~0.086
723	无定形氧化物	180	353	4.5	0.002 8
			383	38.9	0.060
			423	99.5	>0.061
1 013	尖晶石和 MgO	83	353	2.7	0.002 6
			383	39.9	0.038
			423	99.1	>0.096

引自 V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Catal. Lett.*, **23**, 361 (1994), p. 366, Table 1。

Bailly 等研究了 MgO 的水合对 MBOH 反应的影响。[68] MgO 先在 1 273 K 下抽空活化，然后 373 K 下羟基化，之后在氮气气氛中每次升温 100℃，逐步脱除物理吸附水和 OH 基团。部分水合 MgO 的催化活性与 DRIFT 测得的表面孤立态的羟基数量密切关联，表明孤立态的羟基是 MBOH 分解的活性中心。而且，此结果还说明 MgO 表面的 OH 基团的活性强于氧化物离子。这与水滑石上得到的结果完全一致。[64]

Handa 等研究了 453 K 时各种固体强碱对于 MBOH 分解的催化活性，结果见表 2.5.9。所有催化剂上只生成乙炔和丙酮。[69] 活性最高的是 Al_2O_3 负载的碱金属盐（KNO_3/Al_2O_3，K_2CO_3/Al_2O_3，$KHCO_3/Al_2O_3$，$CsOH/Al_2O_3$，$RbOH/Al_2O_3$）。由水滑石 673 K 焙烧得到的混合氧化物的活性要比 Al_2O_3 负载的碱金属盐的低一个数量级，但比沸石（KX、CsX）的高很多。CsX 上负载 $Cs(OAc)_2$ 后再经过焙烧可使其活性大大增加。上述活性次序与 2,3-二甲基-1-丁烯液相异构化变为 2,3-二甲基-2-丁烯的活性次序相一致。碱金属氢氧化物上 MBOH 反应活性的次序如下：



$$LiOH/Al_2O_3 < NaOH/Al_2O_3 < KOH/Al_2O_3 < RbOH/Al_2O_3 \approx CsOH/Al_2O_3$$

以上次序与 201 K 时 2,3-二甲基-1-丁烯异构化的相同。但是，催化剂的相对活性很不相同。对于烯烃异构化反应，201 K 时 $NaOH/Al_2O_3$ 完全没有活性，而 $CsOH/Al_2O_3$ 活性很高。另一方面，MBOH 分解反应 5 min 时，两个催化剂的速率比只有 2.5。这表明烯烃异构化是一个表征固体强碱的碱强度更有效的方法。

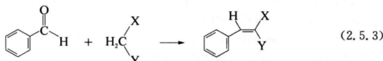
表 2.5.9 Al_2O_3负载的碱金属化合物上 2-甲基-3-丁烯-2-醇分解反应的催化活性[a]

催化剂	W/F /g·h·mol^{-1}	MBOH 转化率[b]/%		速率[b] $\times 10^{-1}$/mol·h^{-1}·g^{-1}	
		5 min	35 min	5 min	35 min
$LiOH/Al_2O_3$	0.78	10.3	7.4	0.51	0.37
$NaOH/Al_2O_3$	0.26	26.3	20.9	3.9	3.1
KOH/Al_2O_3	0.13	26.9	24.5	8.5	7.3
$RbOH/Al_2O_3$	0.094	22.8	18.1	9.5	7.5
$CsOH/Al_2O_3$	0.088	21.8	17.7	9.7	7.5
$KNOH/Al_2O_3$	0.12	34.8	23.1	12	7.8
K_2OH/Al_2O_3	0.12	36.7	16.9	12	5.6
$HKOH/Al_2O_3$	0.12	23.1	18.0	7.5	6.0
$KFOH/Al_2O_3$	0.20	26.5	25.5	5.3	4.9
$4MgO \cdot Al_2O_3$[c]	2.07	20.8	19.0	0.39	0.36
$4CaO \cdot Al_2O_3$[d]	1.89	15.4	9.1	0.32	0.19
$4CaO \cdot Al_2O_3$[d,e]	1.89	12.0	5.3	0.25	0.11
KX	0.78	0.1	0.1	0.005 5	0.004 9
KX[f]	1.56	6.1	3.9	0.152	0.097
CsX	0.78	0.1	0.1	0.005 5	0.005 5
CsX[f]	1.56	0.6	0.4	0.001 50	0.010
4.2[g] CsOAc/CsX	0.78	0.47	0.23	0.023	0.012
10.2[g] CsOAc/CsX	0.78	7.10	4.61	0.35	0.230

[a] 反应条件:453 K,MBOH=39.3 kPa,催化剂预处理温度=673 K,氧化铝上负载量=5 mmol·g^{-1}。
[b] 反应时间。
[c] 由 $Mg_2Al(OH)_6NO_3 \cdot nH_2O$ 制备。
[d] 由 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ 在 873 K 制备。
[e] 由 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ 在 1 073 K 制备。
[f] 反应温度=483 K。
[g] CsOAc 负载量。
引自 H. Handa, Y. Fu, T. Baba, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **59**, 195 (1999), p. 197, Table 1。

2.5.5 Knoevenagel 缩合

Knoevenagel 缩合是一类碱催化反应,其中苯甲醛与含有活泼亚甲基化合物之间的反应,常常被用作探针反应。

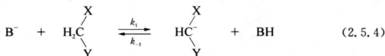


(2.5.3)

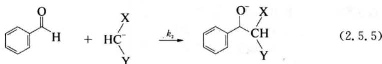
反应使用不同 pK_a 的活泼亚甲基化合物，包括氰基乙酸乙酯($pK_a=9$)、乙酰乙酸乙酯($pK_a=10.7$)、丙二腈($pK_a=11.0$)、丙二酸二乙酯($pK_a=13.3$)和溴乙酸乙酯($pK_a=16.5$)。通常反应的选择性很高。当催化剂的碱强度很强时，会发生副反应，如 Michael 加成。研究了很多的固体碱上苯甲醛与氰基乙酸乙酯或丙二腈的反应，结果见表 5.4.1。

Corma 等提出可以用苯甲醛与 pK_a 不同的有活泼亚甲基的化合物的反应来表征固体碱的碱强度。[70] 在一系列碱金属离子交换的 X 和 Y 沸石上苯甲醛与氰基乙酸乙酯反应的活性次序为 Li<Na<K<Cs 以及 Y<X。这个顺序与吡咯吸附红外光谱的结果一致。苯甲醛与氰基乙酸乙酯的反应还在均相催化剂吡啶($pK_a=8.8$)和哌啶($pK_a=11.12$)作用下进行。除了 LiX 的活性略低于吡啶外，其他 X 沸石的活性都高于吡啶。所有 Y 沸石的活性都低于吡啶。但是，哌啶却比所研究的任何一个沸石的活性都好。反应的速率取决于有活泼亚甲基化合物的 pK_a 值。以 CsX 为例，苯甲醛与乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯的反应速率分别比苯甲醛与氰基乙酸乙酯的反应速率低 4 倍和 30 倍。这些结果说明大多数 X 和 Y 沸石上的碱性位 $H_- \leqslant 10.7$，只有更碱性的 CsX 上存在一些碱性位 $H_- \leqslant 13$。[70]

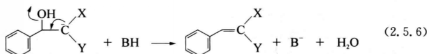
碱性位上 Knoevenagel 缩合反应可表示为：



(2.5.4)



(2.5.5)



(2.5.6)

当反应(2.5.4)为速率控制步骤时，反应速率 r 可以用对$[CH_2XY]$为一级的方程式来表示。

$$r = k_1[CH_2XY] \tag{2.5.7}$$

反应的速率直接受亚甲基上质子失去的难易程度影响，也就是受 pK_a 的影响。在这种情况下，反应速率与醛(或酮)本身无关。

当反应(2.5.6)为速率控制步骤时，反应则表现为二级，反应速率 r 可表示为：

$$r = k_2K_1\frac{[CH_2XY][醛]}{1+K_1[CH_2XY]} \quad K_1 = k_1/k_{-1} \tag{2.5.8}$$

当 $1 \gg K_1[CH_2XY]$，

$$r = k_2K_1[CH_2XY][醛] \tag{2.5.9}$$

在这种情况下，反应的速率与活泼亚甲基化合物和醛(或酮)的性质都有关。换句话说，总反应的速率不能直接表征活泼亚甲基性质。

实验得到的碱金属离子交换沸石上 Knoevenagel 反应的速率既符合一级反应动力学，

也符合二级反应动力学，且二级反应符合得更好。[70]在焙烧水滑石和 CsX 上丙二腈与各种类型酮发生的 Knoevenagel 反应中，反应速率与酮有关，具体次序为二苯酮>环己酮>对氨基苯乙酮。[71]

如果碱性位的碱强度太弱，催化剂抽取活泼亚甲基化合物的质子，也就是反应(2.5.4)就不会发生。因此，要使反应进行，碱性位的 H_- 值必须等于或大于活泼亚甲基的 pK_a。这是 Knoevenagel 反应能用于测量固体碱强度的基础。必须注意的是缩合反应的速率也与醛(或酮)的反应活性有关。当然，反应速率与碱性位数目有关。当一个人讨论利用 Knoevenagel 反应来表征催化剂的碱强度时，这几点必须牢记。

Corma 等用 Knoevenagel 反应研究了各种固体碱催化剂。对于苯甲醛和氰基乙酸乙酯或丙二酸二乙酯的反应，锗取代的八面沸石(Na－GeX)比普通的 NaX 活性要高。[72]对于碱金属离子交换的海泡石，活性的次序为 Li<Na<K<Cs。由水滑石(Mg/Al=3)制备的 $MgO-Al_2O_3$混合氧化物的活性要高于 Cs－海泡石。活性的次序为 Mg，Al 混合氧化物>Cs－海泡石>CsX>CsY。[71,73]由于混合氧化物碱强度高，在苯甲醛和乙酰乙酸乙酯反应中生成了各种副产物，这些副产物由 Michael 加成、醛醇缩合等产生。这些反应需要比 Knoevenagel 反应更强的碱。混合氧化物对于苯甲醛和溴乙酸乙酯也有活性，说明其含有 H_- 值高达 16.5 的碱性位。

Rodriguez 等用苯甲醛和氰基乙酸乙酯的反应研究了 Cs 负载的 CsX 和 CsY 沸石的催化活性。[74]催化剂的制备采用醋酸铯浸渍然后 823 K 焙烧。缩合反应的初始速率随沸石晶胞中 Cs 量增加而增加，表明碱性位的强度和/或数目随 Cs 负载量的增加而增加。

Goa 等比较了 ETS－10 和 Y 沸石上 Knoevenagel 缩合反应的活性。[75]对于苯甲醛和氰基乙酸乙酯的反应，碱金属离子交换的 ETS 要比碱金属离子交换的 Y 沸石的活性高得多。对于丙酮和丙二腈的反应，ETS 有活性，而 Y 沸石完全没有。这些结果表明碱金属离子交换的 ETS 要比碱金属离子交换的 Y 沸石碱性更强。

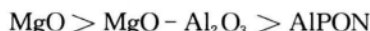
在苯甲醛和丙二腈或氰基乙酸乙酯的 Knoevenagel 反应中，与丙二腈反应的速率要快于与氰基乙酸乙酯的反应(见表 5.4.1)。这有点出乎意料，因为前者的 pK_a值更高。Climent 等把这样的现象归结为表面上负碳离子中间体稳定性的差异。[76]应该注意到 pK_a值与反应的介质也就是使用的溶剂有关。Climent 等比较了四种固体碱的 Knoevenagel 反应活性，反应物为苯甲醛与丙二腈和丙二酸二乙酯。[76]反应的活性次序与所研究的反应有关。

对于苯甲醛与丙二腈的反应：



$$CsX \approx AlPON \gg MgO > MgO-Al_2O_3$$

对于苯甲醛与丙二酸二乙酯的反应：



$$MgO > MgO-Al_2O_3 > AlPON$$

作者对此现象进行了如下讨论：CsX 和 AlPON 具有更多数量的弱碱性位，因而比 MgO 和混合氧化物活性高。对于碱性要求更高的苯甲醛与丙二酸二乙酯反应，具有强碱性位的催化剂 MgO 和混合氧化物活性要比 AlPON 好。

2.5.6 丙酮的醛醇加成生成双丙酮醇以及双丙酮醇的反加成

丙酮的醛醇加成生成双丙酮醇(DAA)在液相中由固体碱催化。



$$2CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3COCH_2C(CH_3)_2OH \qquad (2.5.10)$$

此反应是可逆的，可以估算出丙酮的平衡转化率，结果见表 2.5.10。[77]反应必须在温和条件下进行以避免发生副反应。有酸性位存在时，DAA 会脱水形成异亚丙基丙酮，而此化合物会对醛醇加成产生强抑制作用。[78]

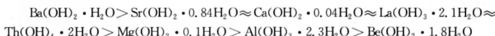
表 2.5.10　丙酮转化为 DAA 的平衡转化率

温度/K	273	283	293	303	318	329
转化率/%	23.1	16.9	12.1	9.3	5.6	4.3

引自 G. G. Podrebarac, F. T. T. Ng, G. I. Rempel, *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 2991 (1997), p. 2992, Table 1。

氢氧化钡是丙酮的醛醇加成生成双丙酮醇反应的传统催化剂。Raso 等报道由商业产品 $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$在空气中 473 K 焙烧得到的 $Ba(OH)_2$对丙酮制双丙酮醇反应有很高的活性和选择性。[79]实验得到催化剂的组成为 $Ba(OH)_2 \cdot 0.8H_2O$，主要成分为 $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$。[80]

在丙酮回流温度下测定了各种金属氢氧化物的催化活性[81]，活性次序如下：



$Ba(OH)_2 \cdot H_2O > Sr(OH)_2 \cdot 0.84H_2O \approx Ca(OH)_2 \cdot 0.04H_2O \approx La(OH)_3 \cdot 2.1H_2O \approx Th(OH)_4 \cdot 2H_2O > Mg(OH)_2 \cdot 0.1H_2O > Al(OH)_3 \cdot 2.3H_2O > Be(OH)_2 \cdot 1.8H_2O$

Zhang 等研究了 273 K 时各种金属氧化物上丙酮醛醇加成反应。[82]碱土金属氧化物表现出很好的活性，产物主要是双丙酮醇，还有少量异亚丙基丙酮，同样重量催化剂的活性次序为 CaO>BaO>SrO>MgO。单位比表面活性次序为 BaO>SrO>CaO>MgO。这个顺序与 CO_2- TPD 得到的碱性位强度的顺序一致。对于 MgO，预吸附水可以提高活性，虽然水量过多会降低活性。最高活性出现在 1 g MgO 吸附 2.4 mmol 水。预吸附低于最佳量的水可以使选择性达到 100%，副产物异亚丙基丙酮被完全抑制。加水可提高反应速率说明表面羟基作为活性位参与了反应。La_2O_3和 ZnO 的活性低于碱土金属氧化物，而 Nb_2O_5和 SiO_2则没有活性。使用同位素标记化合物研究了 MgO 和 La_2O_3上此反应，结果表明一个丙酮分子与表面上形成的一个烯醇离子之间 C—C 键的形成是反应的速率控制步骤。[83]

一种 OH^- 类型的阴离子交换树脂 Amberlist - 900，是丙酮醛醇加成为 DAA 的有效催化剂[77]，反应也生成异亚丙基丙酮。反应受扩散控制。反应物中添加水可提高产物 DAA 选择性和催化剂寿命，但会降低反应速率。

对于丙酮醛醇加成反应的催化活性已被广泛用于表征水滑石和相关材料的碱性质。[78,84~89]

合成水滑石 373 K 焙烧后没有活性，但 773 K 焙烧后活性很高。[78,86]焙烧得到的 MgO - Al_2O_3混合氧化物的活性取决于 Al/Mg 比。273 K 时反应得到的产物是双丙酮醇(96%)和异亚丙基丙酮(4%)。丙酮中添加吡啶会降低产异亚丙基丙酮反应的活性和选择性，证明酸性位参与了双丙酮醇脱水变异亚丙基丙酮。异亚丙基丙酮是加成反应强抑制剂，当 0.5 *wt*%异亚丙基丙酮加入后反应转化率由 11%降到 4%，而 3 *wt*%异亚丙基丙

酮加入后反应完全被抑制。

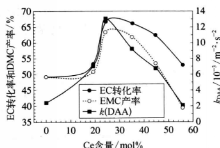


图 2.5.10 MgO-CeO_2催化剂上碳酸亚乙酯(EC)转化率和碳酸二甲酯(DMC)产率与双丙酮醇(DAA)反加成的一级反应速率常数 *k* 间的关系

引自 H. Abimanyu, C. S. Kim, B. S. Ahn, K. S. Yoo, *Catal. Lett.*, **118**, 30 (2007), p. 33, Fig. 5。

用可控量的水处理混合氧化物，水滑石结构可恢复，氢氧根离子(OH^-)被引入层间。这个重建的水滑石比混合氧化物的活性高得多。[84,87]这表明碱性 OH 基团比碱性氧化物离子更活泼。液相中进行重新水合处理比气相中有效，273 K 时 0.5 h 即达到平衡转化率。[88]水滑石片层边缘的OH^-离子被认定是活性中心。[88]水滑石负载在纳米碳纤维上以后，单位重量水滑石的催化活性大大提高。[83,89]由水滑石制备的样品的催化活性与CO_2化学吸附得到的碱性位数目有很好的相关性。

DAA 的反加成也可以用于表征固体表面的碱性。[90~93]催化活性与丙烯酸滴定测得的碱性位数目有很好的对应关系。[92]测量了 DAA 反加成的一级反应速率常数与 MgO-CeO_2混合氧化物组成间的关系。[93]DAA 反加成的一级反应速率常数与碳酸亚乙酯和甲醇的酯基转移反应的转化率和碳酸二甲酯的产率完全对应(见图 2.5.10)。

2.5.7 丙酮基丙酮的环化

在酸催化和碱催化下丙酮基丙酮都会发生分子内的环化；酸催化剂上生成 2,5-二甲基呋喃(DIMF)，而碱催化剂上则生成 3-甲基-2-环戊烯-1-酮(MCPO)。图 2.5.11 表示的是上述两个反应的机理。[94]反应在较高的温度下气相中进行。反应的选择性用来区分表面的酸碱性。表 2.5.11 列出了部分反应数据。

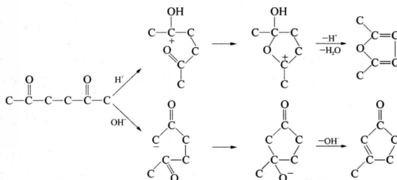


图 2.5.11 酸催化剂和碱催化剂上丙酮基丙酮的反应

引自 B. M. Dessau, *Zeolites*, **10**, 205 (1990), p. 206。

表 2.5.11　丙酮基丙酮反应的选择性

催化剂	温度/K	转化率/%	选择性 DIMF/%	MCPO/%	参考文献
H-ZSM-5(Si/Al=35)	523	96.8	98.7	1.2	94
H-ZSM-5(Si/Al=300)	623	99.9	97.7	1.5	94
Na-ZSM-5(Si/Al=300)	623	99.9	4.4	89.1	94
MgO	573	20	0	100	95
SiO_2-Al_2O_3	573	20	99.0	1.0	95
$AlPO_4$	573	20	67.0	33.0	95
5 *wt*%CsOAc/$AlPO_4$	573	20	60.5	39.5	95
10 *wt*%CsOAc/$AlPO_4$	573	20	49.3	50.7	95
20 *wt*%CsOAc/$AlPO_4$	573	20	17.9	82.0	95
30 *wt*%CsOAc/$AlPO_4$	573	20	2.0	98.0	95
$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$	623	20	58	38	96
Nb_2O_5	623	15	54	42	96
Al_2O_3	623	71	13	77	96
K^+/Al_2O_3	623	70	0.4	89	96
Cs^+/Al_2O_3	623	94	1	86	96
MgO-Al_2O_3	573	65	0	100	96
MCM-41	623	18	100	0	97
Li/MCM-41	623	29	12.8	87.2	98
Na/MCM-41	623	30	0	100	98
K/MCM-41	623	79	0	100	98
Rb/MCM-41	623	81	0	100	98
Cs/MCM-41	623	89	0	100	98

Dessau 首先提出利用丙酮基丙酮的转化来区分沸石的酸碱性。[94]在 H-ZSM-5 上 523～623 K 转化率接近 100%时 DIMF 的选择性超过 97%，而在 Na-ZSM-5 上即使在 623 K 时接近完全转化的条件下 MCPO 的选择性也大于 90%。

573 K 时 MgO 上 100%转化为 MCPO，而 SiO_2-Al_2O_3 上 DIMF 的选择性达到 99%。[95]无定形磷酸铝上 MCPO 的选择性为 30%～38%，唯一的其他产物是 DIMF，表明 $AlPO_4$ 两性的性质。当 $AlPO_4$ 负载醋酸铯并在 873 K 焙烧，MCPO 的选择性随 Cs 盐负载量的增加而上升。当负载量升至 30 *wt*%时 MCPO 的选择性达到 100%。[95]

水合的和焙烧的 Nb_2O_5 表现出两性特征。[96]虽然 Al_2O_3 对于 2-丙醇脱水反应有很高的选择性，但是它表现出的碱性质要强于酸性质。[96]负载碱金属离子后 Al_2O_3 的碱性

增强。

由水滑石制备的 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物在 573 K 时 MCPO 的选择性为 100%。[97]

Michalska 等研究了负载碱金属离子对 MCM－41 的影响。[98]负载采用碱金属醋酸盐的等体积浸渍，金属元素的负载量约为 5 *wt*%。样品干燥后在 773 K 下焙烧。这些处理会破坏介孔结构。因此，对于 Li，Na，K，Rb，Cs 负载的样品的比表面从 900 $m^2 \cdot g^{-1}$ 分别下降到 110，90，120，370 和 590 $m^2 \cdot g^{-1}$。利用 623 K 时丙酮基丙酮的反应研究了样品表面的酸碱性。如表 2.5.11 所示，MCM－41 上只形成 DIMF，Li 负载的 MCM－41 上生成 MCPO 的活性增加，而在 K，Rb 和 Cs 负载的 MCM－41 上只形成 MCPO。

参考文献

[1] E. F. Meyer, D. G. Stroz, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6344 (1972).

[2] D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, 1965, New York and London.

[3] S. Bank, A. Schrieshein, C. A. Rowe, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3244 (1965).

[4] S. Bank, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3245 (1965).

[5] C. C. Chang, W. C. Conner, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1957 (1973).

[6] J. W. Hightower, W. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 778 (1967).

[7] H. Hattori, K. Maruyama, K. Tanabe, *J. Catal.*, **44**, 50 (1976).

[8] Y. Fukuda, H. Hattori, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **51**, 3150 (1978).

[9] M. P. Rosynek, J. S. Fox, J. L. Jensen, *J. Catal.*, **71**, 64 (1981).

[10] T. Yamaguchi, N. Ikeda, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.*, **67**, 324 (1981).

[11] H. Hattori, M. Itoh, K. Tanabe, *J. Catal.*, **41**, 46 (1976).

[12] E. A. Lombardo, W. C. Conner, Jr., B. J. Madon, W. K. Hall, V. V. Kharlamov, Kh. M. Minachev, *J. Catal.*, **53**, 135 (1978).

[13] T. Sumiyoshi, K. Tanabe, H. Hattori, *Bull. Jpn. Petrol. Inst.*, **17**, 65 (1975).

[14] Y. Nakano, T. Iizuka, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.*, **51**, 1 (1979).

[15] H. Pines, W. Haag, *J. Org. Chem.*, **23**, 328 (1958).

[16] N. F. Foster, R. J. Cvetanovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4274 (1960).

[17] H. Noumi, T. Misumi, S. Tsuchiya, *Chem. Lett.*, **7**, 439 (1978).

[18] S. Tsuchiya, S. Takase, H. Imamura, *Chem. Lett.*, **13**, 661 (1984).

[19] H. Hattori, N. Yoshii, K. Tanabe, *Proc. 5th Inter. Conf. Catal. Miami 1972*, p. 233.

[20] M. Mohri, K. Tanabe, H. Hattori, *J. Catal.*, **32**, 144 (1974).

[21] H. Hattori, M. Itoh, K. Tanabe, *J. Catal.*, **38**, 172 (1975).

[22] T. Yamaguchi, H. Sasaki, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **2**, 1017 (1973).

[23] M. Itoh, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.*, **43**, 192 (1976).

[24] H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, *Chem. Lett.*, **20**, 1881 (1991).

[25] T. Baba, G. J. Kim, Y. Ono, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **88**, 891 (1992).

[26] H. Noller, K. Thomke, *J. Mol. Catal.*, **6**, 375 (1979).

[27] V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. J. Di Cosimo, *J. Catal.*, **215**, 220 (2003).

[28] M. E. Manriquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, *J. Mol. Catal. A*, **220**, 229 (2004).

[29] H. Pines, J. Manassen, *Adv. Catal.*, **16**, 49 (1966).

[30] H. Noller, J. A. Lercher, R. Vinex, *Mater. Chem. Phys.*, **18**, 577 (1988).

[31] H. Knözinger, A. Scheglila, *J. Catal.*, **17**, 252 (1970).
[32] B. Shi, H. A. Dabbagh, B. H. Davis, *Top. Catal.*, **18**, 259 (2002).
[33] D. Dautzenberg, H. Knöziger, *J. Catal.*, **33**, 142 (1974).
[34] C. L. Kibby, W. K. Hall, *J. Catal.*, **29**, 144 (1973).
[35] T. Yamaguchi, H. Sasaki, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **2**, 1017 (1973).
[36] B. H. Davis, P. Ganesan, *Ind. Eng. Chem.*, *Prod. Rev. Dev.*, **18**, 191 (1979).
[37] A. Auroux, P. Aritzzu, L. Ferino, V. Solinass, G. Leofanti, M. Padovan, G. Messina, R. Mansani, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **91**, 3263 (1995).
[38] I. Ferino, M. F. Casula, A. Corrias, M. G. Cutrufello, R. Monaci, G. Paschina, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1847 (2000).
[39] A. J. Lundeen, R. van Hoozer, *J. Org. Chem.*, **32**, 3386 (1967).
[40] K. Thomke, *Z. Phys. Chem.*, *N. F.*, **106**, 225 (1977).
[41] H. Niiyama, E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **44**, 1739 (1971).
[42] F. Nozaki, H. Ohta, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **47**, 1307 (1974).
[43] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras, F. J. Urbano, *J. Catal.*, **161**, 829 (1996).
[44] P. E. Hathaway, M. Davis, *J. Catal.*, **116**, 279 (1989).
[45] A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux, *Catal. Lett.*, **43**, 219 (1987).
[46] Z. G. Szabó, B. Jóvér, R. Ohmacht, *J. Catal.*, **39**, 225 (1975).
[47] V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. J. Di Cosimo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 2219 (2000).
[48] J. E. Rekoste, M. A. Barteau, *J. Catal.*, **165**, 57 (1997).
[49] T. Yashima, H. Suzuki, N. Hara, *J. Catal.*, **33**, 486 (1974).
[50] P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, *J. Catal.*, **50**, 109 (1977).
[51] M. Ai, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **49**, 1328 (1976).
[52] M. Ai, *J. Catal.*, **40**, 327 (1973).
[53] M. Ai, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **50**, 2579 (1977).
[54] C. Kibby, W. K. Hall, *J. Catal.*, **31**, 65 (1973).
[55] M. A. Aramendia, V. Boráu, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras, F. J. Urbano, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **65**, 25 (1998).
[56] H. Lauron-Pernot, F. Luck, J. M. Popa, *Appl. Catal.*, **78**, 213 (1991).
[57] H. Lauron-Pernot, *Catal. Rev.-Sci Eng.*, **48**, 315 (2006).
[58] F. Audry, P. E. Hoggan, J. Saussey, J. C. Lavalley, H. Lauron-Pernot, A. M. Le Govic, *J. Catal.*, **168**, 471 (1997).
[59] M. A. Aramendia, V. Boráu, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Marinas, A. Porras, F. J. Urbano, *J. Catal.*, **183**, 240 (1999).
[60] C. Lahousse, J. Bachelier, J.-C. Lavalley, H. Lauron-Pernot, A.-M. Le Govic, *J. Mol. Catal.*, **87**, 329 (1994).
[61] F. M. Bautista, J. M. Campelo, A. Garcia, R. M. Leon, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **65**, 239 (1998).
[62] M. Huang, S. Kaliaguine, *Catal. Lett.*, **18**, 373 (1993).
[63] U. Meir, W. F. Hölderich, *J. Mol. Catal. A*, **142**, 213 (1999).
[64] V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Catal. Lett.*, **23**, 361 (1994).

[65] V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.*, **34**, 883 (1995).

[66] R. Tanner, D. Enache, R. P. K. Wells, G. Kelly, J. Casci, G. J. Huchings, *Catal. Lett.*, **100**, 259 (2005).

[67] F. Prinetto, D. Ticht, R. Teissier, B. Coq, *Catal. Today*, **55**, 103 (2002).

[68] M.-L. Bailly, C. Chizallet, G. Constentin, J.-M. Krafft, H. Lauron-Pernot, M. Che, *J. Catal.*, **235**, 413 (2005).

[69] H. Handa, Y. Fu, T. Baba, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **59**, 195 (1999).

[70] A. Corma, V. Fornés, R. M. Martín-Aranda, H. Garcia, J. Promo, *Appl. Catal.*, **59**, 237 (1990).

[71] A. Fornés, R. M. Martín-Aranda, F. Rey, *J. Catal.*, **134**, 58 (1992).

[72] A. Corma, R. M. Martín-Aranda, F. Sánchez, *J. Catal.*, **126**, 192 (1990).

[73] A. Corma, R. M. Martín-Aranda, *J. Catal.*, **130**, 130 (1991).

[74] I. Rodriguez, H. Cambon, D. Brunel, M. Laspéras, *J. Mol. Catal. A*, **130**, 195 (1998).

[75] Y. Goa, P. Wei, T. Tatsumi, *J. Catal.*, **224**, 107 (2004).

[76] M. J. Climent, A. Corma, V. Fornéz, A. Frau, R. Guil-López, S. Ibbora, J. Primo, *J. Catal.*, **163**, 392 (1996).

[77] G. G. Podrebarac, F. T. T. Ng, G. I. Rempel, *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 2991 (1997).

[78] D. Ticht, M. N. Bennani, F. Figueras, R. Tessier, J. Kervennal, *Appl. Clay Sci.*, **13**, 401 (1998).

[79] A. G. Raso, J. V. Sinisterra, J. Marinas, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **18**, 33 (1981).

[80] A. Aguilera, A. R. Alcantara, J. M. Marinas, J. V. Sinisterra, *Can. J. Chem.*, **65**, 1165 (1987).

[81] H. Dabbach, B. H. Davis, *J. Mol. Catal.*, **48**, 117 (1988).

[82] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Appl. Catal.*, **36**, 189 (1988).

[83] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Appl. Catal.*, **40**, 183 (1988).

[84] J. C. A. Roelofs, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Catal. Today*, **60**, 297 (2000).

[85] J. C. A. Roelofs, D. J. Lensveld, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Catal.*, **203**, 184 (2001).

[86] P. Kuśtrowski, D. Sulkowska, L. Chmielarz, A. Rafalska-Lasocha, B. Dudek, R. Dziembaj, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **78**, 11 (2003).

[87] P. Kuśtrowski, D. Sulkowska, L. Chmielarz, P. Olszewski, A. Rafalska-Lasocha, R. Dziembaj, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **85**, 383 (2005).

[88] S. Abelló, F. Medina, D. Ticht, J. Pérez-Ramírez, J. C. Groen, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Chem. Eur. J.*, **11**, 728 (2005).

[89] F. Winter, V. Koot, A. J. van Dillen, J. W. Geus, P. de Jong, *J. Catal.*, **236**, 91 (2005).

[90] Y. Fukuda, K. Tanabe, S. Okazaki, *Nippon Kagaku Kaishi*, 513 (1972)(in Japanese).

[91] A. Tada, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **48**, 1391 (1975).

[92] J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, *Can. J. Chem.*, **62**, 638 (1984).

[93] H. Abimanyu, C. S. Kim, B. S. Ahn, K. S. Yoo, *Catal. Lett.*, **118**, 30 (2007).

[94] B. M. Dessau, *Zeolites*, **10**, 205 (1990).

[95] F. M. Baptista, J. M. Campelo, A. Garcia, R. M. Leon, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Catal. Lett.*, **60**, 145 (1999).

[96] V. Calvino-Casilda, R. Martin-Aranda, I. Sobeczak, M. Ziolek, *Appl. Catal. A*, **303**, 121 (2006).

[97] A. Guida, M. H. Lhouty, D. Ticht, F. Figueras, P. Genste, *Appl. Catal. A*, **164**, 251 (1997).

[98] A. Michalska, M. Daturi, J. Saussey, I. Nowak, M. Ziolek, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **90**, 362 (2006).

第三章

3

固体碱催化剂的制备和催化性能

——Ⅰ. 金属氧化物

3.1 碱土金属氧化物

MgO,CaO,SrO 和 BaO 都是典型的固体碱催化剂,用在许多碱催化反应中,其表面碱强度可按如下顺序排列:MgO<CaO<SrO<BaO。这些氧化物中对 MgO 的研究最广泛,原因可能是通过热处理制备明确结构的高比表面样品,MgO 比 CaO,SrO 和 BaO 容易得多。CaO,SrO 和 BaO 的结构与 MgO 相似,因此它们的催化性能和表面性质可以从 MgO 的结果进行推测。虽然 BeO 和 RaO 也属于碱土金属氧化物,但由于分别有毒性和放射性而并没有对其进行研究。

这一节主要介绍 MgO 催化剂的碱性位产生、活性位表征以及高比表面和一定孔结构样品的制备,对其他碱土金属氧化物涉及较少。在最后部分简要给出碱土金属氧化物的催化性能,重点介绍不同反应适用的碱性位强度。

3.1.1 活性位的产生

MgO 和 CaO 通常分别由 $Mg(OH)_2$ 和 $Ca(OH)_2$ 经热分解制备,而 SrO 和 BaO 分别从 $SrCO_3$ 和 $BaCO_3$ 制备,因为升温时 $Sr(OH)_2$ 和 $Ba(OH)_2$ 在较低温度下熔化。$Sr(OH)_2$ 在 H_2 中于648 K熔化,$Ba(OH)_2$ 于 351 K 熔化。任何市售的碱土金属氧化物都可能已暴露于大气中,其表面可能被碳酸盐、氢氧化物以及某些情况下是过氧化物所覆盖,因此,为了显露出氧化物的表面,从表面除去二氧化碳、水和氧气是必需的。

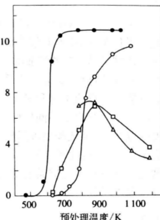


图 3.1.1 (○) CO_2 逸出量/20 mmol · g^{-1};(●) H_2O 逸出量/mmol · g^{-1};(△) 比表面/100 m^2 · g^{-1} 和(□) 1-丁烯异构化活性/a. u. 随 $Ca(OH)_2$ 制备 CaO 预处理温度的变化

市售的氢氧化物和碳酸盐的热处理过程中伴有水和二氧化碳的逸出。图 3.1.1 给出了从 $Ca(OH)_2$ 逸出水和二氧化碳与脱气温度的关系,比表面和 1-丁烯异构化活性也示于图中。[1,2]水和二氧化碳大约在 600 K 开始逸出,持续至约 1 000 K。这些物质的逸出使 CaO 表面产生碱性位,它们是 1-丁烯异构化反应的催化活性位,比表面随脱气温度而变化。在 MgO 上观察到与 CaO 基本相同的水和二氧化碳逸出特征。

从市售 BaO 和 SrO 制备 BaO 和 SrO 时,对 BaO 而言,水和二氧化碳在 673 K 时逸出[3],对 SrO 而言,水和二氧化碳分别于 473 K 和 673 K 时逸出。[4]对于 BaO 和 SrO,其水

和二氧化碳的逸出过程比 CaO 和 MgO 的持续至更高的温度，除了水和二氧化碳，氧气于 900 K 以上开始逸出。BaO 和 SrO 与氧气接触容易形成过氧化物，因此，为了显露出氧化物表面对 1-丁烯异构化反应的活性位，清除氧也是必需的。

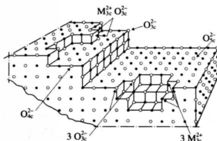


图 3.1.2 MgO 表面上的低配位离子

引自 S. Coluccia, A. J. Tench, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **7**, 1160 (1981), Fig. 5。

Coluccia 和 Tench 提出了完全脱水和脱碳酸盐的 MgO 表面模型，如图 3.1.2 所示。[5] MgO 表面存在几种不同配位数的 Mg^{2+}-O^{2-} 离子对，低配位数离子对存在于角、边和高 Miller 指数表面。不同配位数的离子对中三配位 Mg^{2+}-三配位 O^{2-}（Mg^{2+}_{3C}-O^{2-}_{3C}）离子对的反应活性最大，吸附二氧化碳和水的能力最强，不过最近也有报道称 Mg^{2+} 和 O^{2-} 的双空位吸附水的能力最强（参阅 3.1.3F 节）。为了显露出该离子对，需要最高的预处理温度。通过提高预处理温度，不同配位数的离子对根据对水和二氧化碳的吸附强度相继出现，最具反应活性的 Mg^{2+}_{3C}-O^{2-}_{3C} 离子对出现在最高温度。最具反应活性的离子对最不稳定，高温下倾向于重排而消失。通过清除水和二氧化碳，出现这样高度不饱和的离子对，与通过重排导致离子对的消除进行竞争，引起活性随预处理温度出现最大值。

由于 MgO，CaO，SrO 和 BaO 的晶体结构都是立方，提出的 MgO 表面模型同样适用于其他氧化物，以理解其催化活性随预处理温度的变化。碱催化反应需要的碱性位强度随反应条件下从反应物中抽取质子的难易而变化，反应物中质子易抽取的反应甚至在弱碱性位上就能进行，反应物中质子难抽取的反应只有在强碱性位上才能进行。最佳预处理温度取决于反应类型和碱土金属氧化物的种类。

图 3.1.3 给出了不同反应的活性随从氢氧化物通过真空中分解制备 MgO 的预处理温度的变化。[6] 最佳预处理温度是不同的，取决于反应类型，MgO 给出最大活性的温度分别为 1-丁烯异构化 800 K，CH_4-D_2 交换 973 K 和 1,3-丁二烯加氢 1 300 K。最佳预处理温度的变化反映了反应需要的碱性位强度，从 1-丁烯异构化到 1,3-丁二烯加氢，需要的碱性位强度增加。

3.1.2 制备

MgO 和 CaO 通常由氢氧化物经热分解制备，SrO 和 BaO 从碳酸盐制备，热分解在真空或惰性气体如 N_2 和 Ar 中进行。SrO 和 BaO 也可以分别由 $Sr(OH)_2$ 热分解和市售 BaO 制取，尽管 $Sr(OH)_2$ 和 $Ba(OH)_2$ 在较低温度下会熔化，样品处理时存在困难。如果不采用特殊的制备方法，所制得的 MgO，CaO，SrO 和 BaO 的比表面数量级分别为 10^2，10^1，10^0 和 10^{-1} $m^2 \cdot g^{-1}$。

在 $Mg(OH)_2$ 转化为 MgO 的过程中，水镁石层状结构转变为方镁石立方结构，该结构转变中形貌的变化实际上已由 TEM 观察到。[7]

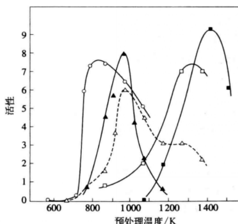


图 3.1.3 MgO对不同反应的活性随预处理温度的变化

○：1-丁烯异构化/3.5×10^3 mmHg·min^{-1}·g^{-1}，303 K；▲：CH_4-D_2交换/4.3×10^3%·s^{-1}·g^{-1}，673 K；△：1,3-丁二烯和二甲胺的胺化/5×10^{17}分子·min^{-1}·g^{-1}，273 K；□：1,3-丁二烯加氢/2.5×10^{-1}%·min^{-1}·g^{-1}，273 K；■：乙烯加氢/0.3%·min^{-1}·g^{-1}，523 K

引自 K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases*, Kodansha/Elsevier (1989), Fig. 3.11。

A. MgO催化剂的传统制备方法

市售MgO的比表面较小，从市售MgO通过下列步骤制备高比表面MgO：磁力搅拌下市售MgO在去离子水中煮沸过夜，$Mg(OH)_2$在浆液中形成，然后过滤，滤饼于烘箱中393 K干燥，干燥粉末在真空或氮气流中缓慢（小于10 K·min^{-1}）加热至773 K或以上温度，制得MgO的比表面取决于最终分解温度，在100～250 m^2·g^{-1}之间。在高温热处理过程中应该小心避免存在水蒸气，否则MgO烧结，其比表面变小。

水镁石$Mg(OH)_2$转化为方镁石MgO发生在553～623 K抽空温度范围内，XRD谱图随热处理温度变化的一个例子示于图3.1.4。[8]加热时间为5 h，当温度从573 K升至583 K时，$Mg(OH)_2$到MgO的转变是显著的。$Mg(OH)_2$到MgO的转变不仅取决于热处理温度，还与加热时间有关，当$Mg(OH)_2$在623 K抽空热处理1 h，出现了15%的MgO相，处理10 h后MgO相增加到94%。MgO含量用XANES测定。

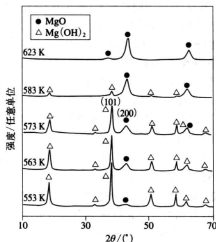


图 3.1.4 $Mg(OH)_2$在553～623 K下抽空处理的XRD谱图

引自 T. Yoshida, T. Tanaka, H. Yoshida, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10890 (1995), Fig. 2。

当$Mg(OH)_2$在空气中焙烧时，水镁石转变为方镁石发生在473～673 K温度范围内。[9]

B. 镁盐原料的影响

通过水解制备 $Mg(OH)_2$ 的镁盐的类型会影响所制得 MgO 的性质，残余阴离子抑制碱性，尤其是氯离子严重影响 MgO 的碱性。

Matsuda 等从镁的硝酸盐、硫酸盐、氯化物、碳酸盐、草酸盐和乙酸盐通过氨水水解，继而经洗涤和 823 K 焙烧后制备 MgO。从硝酸盐、草酸盐和乙酸盐制备的 MgO 具有强碱性位、相对大的比表面和高 1－丁烯异构化活性，而从氯化物、碳酸盐和硫酸盐制备的 MgO 具有弱碱性位、小比表面和低 1－丁烯异构化活性。引入 Cl^- 离子严重抑制活性和碱性。有人提出从 $MgCl_2$ 制备 MgO 时残留的 Cl^- 离子影响 MgO 的表面性质。[10]

Choudhary 等通过镁盐水解得到 $Mg(OH)_2$，继而在不同条件下焙烧制备 MgO。他们变化的制备条件是镁盐类型和浓度、沉淀剂、沉淀 pH 和温度、老化时间和焙烧温度。所有条件都影响所制得 MgO 的表面性质，从 $MgCl_2$ 制备的 MgO 具有明显低的比表面。[11]

Aramendía 等用各种合成路线制备 MgO，包括使用不同盐、采用溶胶-凝胶法和尿素沉淀法，并测试了其对环己酮与 2－丙醇的 Meerwein-Ponndorf-Verley 反应的催化活性。由市售 $Mg(OH)_2$ 于空气中 873 K 下焙烧 2 h 得到的 MgO 经重新水合和焙烧制备的 MgO 具有最高反应活性。[12]

C. 溶胶-凝胶法制备高比表面 MgO

Wang 等用溶胶－凝胶法经下列步骤制备 MgO。[13] 草酸（$H_2C_2O_4$）加入回流的 $Mg(OC_2H_5)_2$ 和乙醇混合物中，调节 pH 至 5 形成凝胶，蒸发掉剩余乙醇后，产品于空气中 343 K 干燥得到白色粉末，然后于空气中在 673，873 和 1 073 K 焙烧。673，873 和 1 073 K 下焙烧得到的样品其比表面分别为 199，267 和 163 $m^2 \cdot g^{-1}$。他们用 TEM 观测到通过焙烧水镁石 $Mg(OH)_2$ 转变为方镁石 MgO 的形态变化。[14] 水镁石由二乙醇镁在均相反应介质中用溶胶-凝胶技术合成，当焙烧温度从 540 K 升至 773 K 时，水镁石分解形成方镁石，伴随形貌从针形（六方结构）变为立方结构的小晶粒。

Gulkova 等用改进的溶胶-凝胶法制备高比表面 MgO，MgO 用甲醇/水或乙醇/水处理，继而通过简单干燥得到 $Mg(OH)_2$ 醇凝胶，在流动空气中 623～663 K 焙烧醇凝胶制得 MgO，其比表面为 310～370 $m^2 \cdot g^{-1}$。[15]

Klabunde 小组用高压釜通过气凝胶法制备高比表面 MgO，他们将制得的 MgO 命名为 AP－MgO（高压釜合成的 MgO）。[16～18] 干净金属片在惰性气氛下溶于甲醇形成甲醇金属盐，加入甲苯，强烈搅拌数小时后滴加去离子水形成氢氧化物凝胶，在高压釜中干燥除溶剂，得到的氢氧化物在动态真空中（<0.05 Torr）加热 24 h 部分转化为纳米级金属氧化物。高压釜制备的 MgO 具有很大比表面。

高压釜制备也可应用于 CaO 的合成。[19] 高压釜（气凝胶）法和传统方法制备的 MgO 和 CaO 以及市售样品的比表面总结如下：AP－MgO，250～500 $m^2 \cdot g^{-1}$；CP－MgO，130～250 $m^2 \cdot g^{-1}$；CM－MgO，10～30 $m^2 \cdot g^{-1}$；AP－CaO，120～160 $m^2 \cdot g^{-1}$；CP－CaO，50～100 $m^2 \cdot g^{-1}$；CM－CaO，1～3 $m^2 \cdot g^{-1}$，其中 AP，CP 和 CM 分别表示高压釜

(气凝胶)制备的和传统方法制备的样品以及市售样品。[20,21]

D. 介孔 MgO 的制备

在镁盐水溶液中加入羧酸可以增加所制得 MgO 的比表面。

Chen 等采用柠檬酸。[21]向 $Mg(NO_3)_2$ 水溶液中加入柠檬酸,加热溶液蒸发水,形成黏性溶液,将其转移至烘箱中在 413～453 K 加热半小时,形成蓬松的粉末。粉末在含 0.5%O_2 的 N_2 气流中 1 073 K 加热,得到 MgO 和碳的无定形混合物,MgO 颗粒被碳覆盖,阻止了其聚集。然后混合物在空气中 673 K 焙烧除去碳。制得 MgO 的比表面为 230 $m^2 \cdot g^{-1}$,平均孔大小为 4.0 nm。

Nakayama 等[22]根据 Marcilly 等[23]报道的方法,从 $Mg(NO_3)_2$ 和柠檬酸的混合物中也制备了 MgO,在空气中 673 K 焙烧后,所获得 MgO 的比表面为 172 $m^2 \cdot g^{-1}$,孔径分布集中在约 7 nm。

Takenaka 等使用一系列羧酸加入 $Mg(NO_3)_2$ 水溶液[24],所制得 MgO 的孔大小可以用羧酸的烷基链长度控制在 13～38 nm。表 3.1.1 列出了 673 K 焙烧制得 MgO 的比表面和孔大小随羧酸链长度(n)的变化。

表 3.1.1 使用不同烷基链长度的羧酸制得 MgO 的比表面和孔大小

n	比表面/$m^2 \cdot g^{-1}$	孔大小/nm
10	175	13.2
12	193	14.9
14	171	14.9
16	154	19.5
20	131	37.5

以 CMK 型碳为模板采用模板法制备有序介孔 MgO。[25] CMK 型碳用介孔氧化硅为模板合成。[26] CMK - 3 分散在 $Mg(NO_3)_2$ 水溶液中,搅拌 2 h 介孔被 $Mg(NO_3)_2$ 浸渍,过滤和真空中干燥后,样品在空气中以 2.5 $K \cdot min^{-1}$ 的固定速率加热至 573 K,使孔中的 $Mg(NO_3)_2$ 转化为 MgO。该过程重复三次,最后以 2 $K \cdot min^{-1}$ 的固定速率加热至 1 073 K 除去碳。所制得的 MgO 具有 306 $m^2 \cdot g^{-1}$ 的比表面,TEM 观察到其拥有直径为 5.6 nm 的有序介孔。

3.1.3 碱性位表征

用不同方法表征碱土金属氧化物的表面性质,揭示了碱性位的结构,表明有低配位数离子对存在,而这些离子对充当了碱性位。

A. 指示剂法测定碱性位强度

通过使用一系列硝基苯胺化合物的指示剂法测定了碱性位强度。[27]碱强度随预处理条件而变化,空气中 723 K 焙烧 2 h 的 MgO 和 CaO,其碱强度 H_- 分别为 15.0～17.2 和

15.0～17.2，真空中 723 K 预处理过夜的 MgO 和 CaO，其碱强度分别增加至 18.4～26.5 和>26.5，真空中 723 K 预处理过夜的 SrO 显示 $H_- > 26.5$ 的碱性位。

B. UV 吸收

Zecchina 等测定了 MgO 和 CaO 的 UV 吸收光谱。[28] MgO 在 270 和 217 nm(37 000 和46 000 cm^{-1})显示两个吸收带，这些频率明显低于 MgO 单晶上由体相激子跃迁引起的吸收边频率(163 nm，61 500 cm^{-1}，7.7 eV)。表面氧化物离子周围的配位数越低，与表面激子有关的频率越低，这是因为马德隆势随配位数减小而逐渐降低，整个过程需要较低能量。基于 270 和217 nm 处的吸收归属于两个不同配位数的表面 O^{2-} 离子，较低频率的吸收代表较低的配位数。

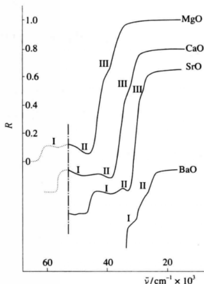
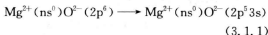


图 3.1.5　在 1 073 K 抽空处理后多晶 MgO，CaO，SrO 和 BaO 的漫反射谱图

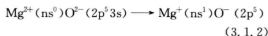
为了避免图谱重叠，反射标度进行了垂直位移。

引自 E. Garrone, A. Zecchina, F. S. Stone, *Phylos. Mag.*, **42B**, 683 (1980), Fig. 1。

吸收由氧化物离子的电子激发(方程 3.1.1)，继而引起电荷转移(方程 3.1.2)。



$$Mg^{2+}(ns^0)O^{2-}(2p^6) \longrightarrow Mg^{2+}(ns^0)O^{2-}(2p^5 3s) \quad (3.1.1)$$



$$Mg^{2+}(ns^0)O^{2-}(2p^5 3s) \longrightarrow Mg^{+}(ns^1)O^{-}(2p^5) \quad (3.1.2)$$

在 CaO[28]，SrO 和 BaO[29] 上观察到类似的吸收。Garrone 等总结了 MgO，CaO，SrO 和 BaO 的漫反射光谱，如图 3.1.5 所示[30]，跃迁能列于表 3.1.2 中。谱带Ⅰ，Ⅱ和Ⅲ分别归属于五配位、四配位和三配位的表面离子。如图 3.1.2 所示，五配位离子存在于(100)面上，四配位和三配位离子存在于台阶、边或弯折面上。

表 3.1.2　碱土金属氧化物的光学跃迁能

	吸收/nm			
	体相	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
MgO	161	188	216	268
CaO	182	225	280	331
SrO	214	268	316	354
BaO	302	344	375	—

C. 光致发光

Coluccia 等采用远低于从体相氧化物能带隙所预期的频率的激发光观察了高比表面

碱土金属氧化物的光致发光。[31]他们总结了激发光谱、发射光谱和吸收光谱数据，列于表3.1.3中，吸收光谱引自文献[28]和[29]。激发光谱和发光光谱均产生于固体表面区域的激子，它们对 O_2 和 H_2 的不同表现意味着光吸收发生的激发中心与低配位阴离子有关，而发光光谱与低配位阳离子有关。

表3.1.3　碱土金属氧化物和MgO中不同配位数氧原子的吸收和发射带

氧化物	吸收/nm	激发/nm	发射/nm
MgO	218；271	<230；274	390
CaO	225；281	<230；281	405
SrO	267；313	280；315	470
BaO	344；385	335	464
MgO			
O^{2-}_{4C}		230	380
O^{2-}_{3C}		270	460
O^{2-}_{5C}		230	350
$H-O_{3C,4C}$		250	410

最近，Bailly等用改进的发光池重新考察了MgO的光致发光，当使用230和270 nm激发光时，他们在395和460 nm观察到两个极大值。270 nm光激发并于460 nm处发射的光致发光物种归属为 O^{2-}_{4C} 氧化物离子（在边上的四配位氧化物离子），而230 nm光激发并于395 nm处发射的光致发光物种归属为 O^{2-}_{3C} 氧化物离子（在角上的三配位氧化物离子）。[32,33]

MgO的发射光谱取决于制备方法。图3.1.6给出了使用230和270 nm激发光时，溶胶-凝胶法制备的MgO（溶胶-凝胶法MgO）和由金属镁蒸气通过空气氧化制备的MgO（烟雾法MgO）的发射光谱。[33]当溶胶-凝胶法MgO被230和270 nm光激发时，在发射光谱中于380和460 nm观察到两个极大值；另一方面，烟雾法MgO只在360 nm给出一个发射峰，270 nm光激发时未观察到发射峰。烟雾法MgO和溶胶-凝胶法MgO的 O^{2-}_{3C}/O^{2-}_{4C} 离子数比经估算分别接近0和0.15，该数值由分别在460和380 nm检测得到的位于270和230 nm的激发峰面积之比得到。[34]

D. 吸附 H_2 的IR

Coluccia和Tench报道 H_2 在MgO上吸附出现O—H伸缩振动。[5]Cavalleri等报道了 H_2 在MgO缺陷位上解离吸附更加明确的谱图[35]，1 123 K下抽空的MgO上室温吸附 H_2 的IR谱图示于图3.1.7。[35]根据计算，在1 325 cm^{-1} 的可逆物种谱带归属为 Mg_{3C}—H氢化物基团，在3 712 cm^{-1} 的不可逆物种谱带归属为 O_{3C}—H羟基，桥联两个或三个相邻表面低配位Mg原子的氢原子产生1 130～880 cm^{-1} 区域的复杂谱带。与四配位或五配位Mg和O原子连接的H原子的计算频率没有在IR带中观察到，说明H物种在这些中心

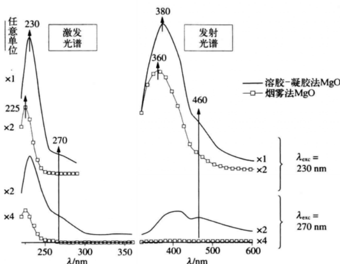


图 3.1.6 使用 230 和 270 nm 激发光时干净的溶胶-凝胶法 MgO(—)和烟雾法 MgO(□)样品的发射光谱以及在最强发射波长处检测的相应的激发光谱

引自 M.-L. Bailly, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J. M. Kraft, M. Che, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 2404 (2005), Fig. 3。

上的稳定相比于在三配位中心上是不利的。计算的吸附能证实只有当三配位阳离子和/或阴离子参与时解离吸附才能发生。

氢气在 CaO 和 SrO 上吸附的 IR 研究表明，与在 MgO 上一样，H_2异裂吸附在 CaO 和 SrO 上。[36]

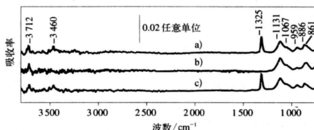


图 3.1.7 1 123 K 下抽空预处理的 MgO 上室温吸附氢的 IR 谱图

a) 200 Torr H_2中；b) 室温下抽空 10 分钟后；c) 重新引入 200 Torr H_2后

根据室温下的可逆性，两个过程和相关的最重要谱带可以总结如下：

可逆分裂 $H_2 \longrightarrow H^+ + H^-$ ν_{Mg-H} 1 325 cm^{-1}

ν_{Mg-OH} 3 460 cm^{-1}

不可逆分裂 $H_2 \longrightarrow H^+ + H^-$ ν_{Mg-H} 1 131, 1 067, 959, 861 cm^{-1}

ν_{Mg-OH} 3 712 cm^{-1}

引自 M. Cavalleri, A. Pelmenschikov, G. Morosi, A. Gamba, S. Coluccia, G. Martra, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **140**, 131 (2001), Fig. 2。

E. 吸附 H_2的 TPD

氢分子在 MgO 表面异裂形成 H^+ 和 H^-，它们分别吸附在表面 O^{2-} 离子和 Mg^{2+} 离子上。Ito 等测定了 MgO 上 H_2的程序升温脱附(TPD)，TPD 谱图十分依赖于 MgO 的预处理温度。如图 2.3.4 所示，对于 1 123 K 下预处理的 MgO(被认为是完全脱水的 MgO)，TPD 谱图上出现了七个峰。从观察到的 TPD 谱图和 H_2的吸附行为，MgO 表面的一系列活性中心按吸附能力不同分为三组。通过比较由 TPD 谱图得到的依赖于活化温度的每一组活性中心浓度和从反射光谱估算得到的配位不饱和表面离子的浓度，吸附最弱、中等和最强的三组活性中心的配位数分别确定为 $O^{2-}_{4C}—Mg^{2+}_{3C}$，$O^{2-}_{3C}—Mg^{2+}_{4C}$ 和 $O^{2-}_{3C}—Mg^{2+}_{3C}$。总的吸附中心数目只有 67×10^{15}个·m^{-2}，相当于表面离子总数的 0.6%，吸附只发生在特定的表面位。[37~39]

F. 表面 OH 基团的 IR

许多研究者测定了 MgO 上各种羟基的 IR 光谱。对 MgO 表面 OH 基团状态的研究不仅揭示了 OH 基团的性质，还给出了 $Mg(OH)_2$脱水和脱羟基形成的 MgO 表面结构。O—H 伸缩振动区域 IR 光谱的一个例子示于图 3.1.8[40]，光谱由几个谱带组成，每个谱带所占的比例取决于预处理温度，谱带的归属有争议。最近，基于密度泛函理论(DFT)应用于吸附水后观察到的 OH 基团 IR 光谱，Chizallet 等重新考虑了 MgO 表面的拓扑和离子配位。[41,42]他们计算了 Knözinger 等[40]定义的四种 OH 基团(见图 3.1.9)的谱带位置。他们的 IR 带的归属和文献报道的归属[42]总结在表 3.1.4 中。可以看出，Chizallet 等的归属和文献结果最明显的差异在于最高频率谱带的归属，在所有报道中除了 Anderson 等[43]的结果，最高频率谱带都归属为孤立态的 OH 基团，而 Chizallet 等将该谱带归属为单配位的氢受体型 OH 基团。

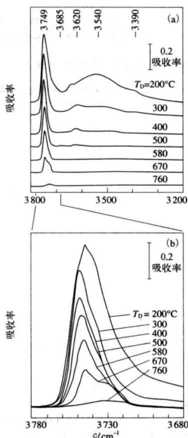


图 3.1.8 羟基化 MgO 样品在 T_D 为 200 至 760℃ 之间脱羟基后的 OH 伸缩振动

引自 E. Knözinger, K.-H. Jacob, S. Singh, P. Hofmann, *Surf. Sci.*, **290**, 388 (1993), Fig. 5。

处于不同配位状态的 OH 基团随温度升高而相继脱附。Chizallet 等计算了不同配位数的 Mg^{2+}-O^{2-}离子对的水合能，它反映了 MgO 与水相互作用的强度，从水合能可以估算达到某一平衡水蒸气压强所需要的温度。他们计算了抽空压强为 10^{-2} Pa 时对应的温度，结果如下：高台阶的边 475 K，Mg^{2+}_{3C}终端的角 500 K，O^{2-}终端的角 550 K，单原子台阶 620 K，O^{2-}终端的弯折面 740 K，Mg^{2+}终端的弯折面 805 K，双空位 1 110 K。这些结果意味着随着抽空温度升高，Mg^{2+}-O^{2-}离子对从高台

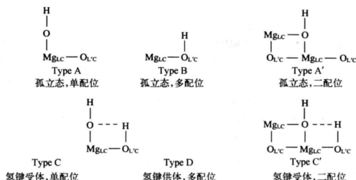


图 3.1.9 Knözinger 等[40]定义的四种 OH 基团(A,B,C 和 D)和 Chizallet 等[42]定义的另外两种 OH 基团(A′和 C′)

阶的边到最后双空位逐渐出现。

表 3.1.4 不同作者对羟基化 MgO 上 O—H 伸缩振动区域 IR 带的归属

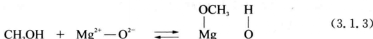
作　者	年　份	文　献	归　属
Anderson et al.	1965	43	L=5的C　L′=5的D
Shido et al.	1989	44	L=5 L=4 L=3 (A)　L′=3　L′=4 (A)　L′=5
Coluccia et al.	1988	45,46	L,L′=3,4的A,B　L,L′=5的C,D
Morrow	1990	47	L,L′=3,4的A,B　L′=5的D
Knözinger et al.	1993	40	A　B,C　D
Chizallet et al.	2007	42	C′　A′,B,C′　L′=5的D
实验光谱			$\bar{\nu}$/cm^{-1} ← 3800　3650　3200

a) L 和 L′分别代表晶格 Mg 和 O 的配位数,A,B,C,D,A′和 C′表示的内容见图 3.1.9,白色和黑色长方形分别指尖锐的和宽化的实验谱带。
引自 C. Chizallet, G. Costentin, M. Che, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6442 (2007), Table 1。

G. CH_3OH 吸附的 IR

CH_3OH 以不同状态吸附在 MgO 上:H-键参与的分子吸附、单齿甲氧基和双齿甲氧

基。两种甲氧基的形成源于 CH_3OH 在 $Mg^{2+}-O^{2-}$ 离子对上解离成 CH_3O^- 和 H^+。



(3.1.3)

方程(3.1.3)的平衡位置表示 $Mg^{2+}-O^{2-}$ 离子对的 Brønsted 碱性热力学强度。[48]

Bensitel 等报道了 CH_3OH 在 MgO 上吸附的 IR 光谱[49]，他们将 1 060，1 092 和 1 114 cm^{-1} 谱带分别归属为分子吸附的 CH_3OH、双齿甲氧基和单齿甲氧基。

这些谱带的相对强度取决于 MgO 的制备方法。Bailly 等将 MBOH 反应的催化活性(2.5.4 节)对图 3.1.10 所示不同方法制备的 MgO 催化剂上解离 CH_3OH 的谱带积分面积作图[48]，可以看到活性与从解离 CH_3OH 的谱带积分面积估算得到的 Brønsted 碱量呈线性关系。

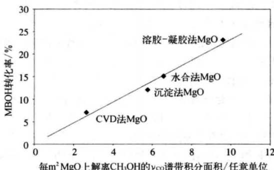


图 3.1.10 不同方法制备的清洁 MgO 表面上 MBOH 转化率与从每平方米 MgO 上解离 CH_3OH 的 ν_{CO} 谱带积分面积估算得到的热力学 Brønsted 碱量之间的关系

引自 M.-L. Bailly, C. Chizallet, G. Costentin, J.-M. Krafft, H. Lauron-Pernot, M. Che, *J. Catal.*, **235**, 413 (2005), Fig. 7。

H. 吸附 CH_4 的 TPD 和 IR

甲烷在 MgO 上解离吸附形成 CH_3^- 和 H^+。用 TPD 结合从头计算研究了 CH_4 在 MgO 上的吸附[50]，观察到两种化学吸附，来源于解离吸附物种 $Mg_{LC}^{2+}-CH_3^-$ 和 $O_{LC}^{2-}-H^+$。第一种发生在最邻近的低配位离子对上。第二种发生在由互相隔离的 Mg_{LC}^{2+} 和 O_{LC}^{2-} 组成的中心上，它是由在 $Mg^{2+}-O_{3C}^{2-}$ 上的吸附所引发的，其中 Mg^{2+} 不是处于低配位，在该离子对上形成的 CH_3^- 迁移至 Mg_{LC}^{2+} 上被稳定。

Ferrari 等研究了 88 K 下 CH_4 在 MgO 上的吸附，在该温度下预期不会发生甲烷的解离[51]，通过结合 IR 光谱、密度泛函簇模型计算以及 CO 共吸附，他们指出甲烷主要吸附在低配位离子对上。

I. NO 吸附的 IR

NO 吸附在 MgO 上形成多种表面物种，如不同构型的 NO^- 和 NO_2^- 以及 $(NO)_2^-$。Yanagisawa 等报道了自然丰度和 ^{18}O 富集 NO 的 IR 研究[52]，在 1 500～1 000 cm^{-1} 区域观

察到三种 NO 吸附。借助$(MgO)_n$- NO 簇的密度泛函理论，类型 1，2 和 3 分别归属为单齿、不对称和对称双齿几何构型，类型 4，即涉及类 NO_3 物种的三齿模型，给出小于 1 000 cm^{-1}的波数。

所有类型吸附都发生在低配位离子对上。在边上的 4 -配位 Mg_{4C}中心上的 NO 顶位吸附形成类型 1 单齿，NO 在 Mg_{4C}附近的 O_{4C}中心上的吸附形成类型 2 不对称双齿 NO_2，当 O_{3C}离开晶格结点时，NO 在弯折面上 O_{3C}- Mg_{4C}离子对上的吸附可能形成类型 3 对称双齿 NO_2。在特殊的中心上，如台阶上的阳离子–阴离子空位对，NO 可能被吸附或被分别俘获在阳离子位(N)和阴离子位(O)上，形成类型 4 三齿类 NO_3物种。

J. 吸附 NO 的 ESR

当 NO 吸附在脱水的 MgO 上时，Lunsford 观察到两种顺磁物种。[53]一种是在 77 K 可观察到的，被确定为在强电场中形成的以分子形式吸附的 NO；另一种是在室温下可观察到的，被确定为表面 O^{2-}离子参与的稳定的 NO_2^{2-}物种。两种物种通过室温抽空均可去除。

Valentin 等用 ESR 测定^{14}NO 和^{15}NO 在用化学气相沉积法制备的高比表面多晶 MgO 上吸附形成的顺磁物种。[54]所有固定的 NO 中只有 0.5%处于顺磁态，顺磁物种中 98%是物理吸附，只有 2%是化学吸附。在平台位上 NO 优先形成$(NO)_2$二聚体，只有在缺陷位(低配位阳离子)上，NO 单体与 MgO 表面的相互作用较强，阻止形成反磁性的二聚体。少数化学吸附物种只在低配位阴离子(台阶、边或角)或氧空位上形成。

Paganini 等用 ESR 测定 NO 在 CaO 上的吸附，并比较在 CaO 和 MgO 上形成的物种。通过碱性氧离子与 NO 的相互作用在 CaO 上形成了四种不同的 NO_2^-表面物种，参与相互作用的中心数目很少，总计为所有表面离子的 0.25%～0.5%(或者低配位表面离子的 2.5%～5%)，这些活性中心是在多晶固体形态缺陷上的低配位中心。CaO 上的碱性位浓度比 MgO 多 25 倍。[55~57]

Xu 等用密度泛函理论考察了 NO 在 MgO 上的吸附[58]，NO 弱吸附在 MgO(100)平台位上。在台阶和角上，NO 以下列三种形式吸附：① 以 N 原子桥联在位于台阶的 Mg_{XC}-O_{YC}(X，Y=3，4)离子对上的 NO 吸附物种；② 以 O—N 键与位于台阶的 Mg_{XC}- O_{YC}(X，Y=3，4)离子对连接的 NO_2^{2-}；③ 另一个 NO 分子与 NO_2^{2-}结合形成的 $N_2O_3^{2-}$吸附物种。

最近，Higashimoto 等测定了 NO 在 MgO 上吸附形成的两种顺磁物种的浓度与 MgO 抽空温度的关系。[59]他们将这两种顺磁物种鉴别为物理吸附在 Mg_{LC}^{2+}上的 NO 和 NO 吸附在 O_{LC}^{2-}上形成的 NO_2^{2-}。以物理吸附的 NO 和 NO_2^{2-}的浓度对 MgO 的抽空温度作图，两种吸附物种的浓度均在 1 073 K 预处理的 MgO 上达到最大值。物理吸附 NO 的最大浓度约为 8×10^{16}自旋 · m^{-2}，相当于所有表面 Mg^{2+}离子的约 0.3%，NO_2^{2-}的最大浓度比 NO 小两个数量级。

K. CO_2吸附的 IR

Pacchioni 等用 CO_2探针分子表征了 MgO 和 CaO 表面 O^{2-}位的碱性。[60] CO_2在 MgO 上形成弱结合的表面络合物，而在 CaO 上观察到形成强结合的碳酸盐物种。将相互作用能分解为静电、极化和电荷转移三部分贡献，则显示 CaO 是比 MgO 更强的碱。MgO 和 CaO 显示不同表面反应活性的根本原因可以简单地以表面阴离子的静电稳定性来解释：

表面 O^{2-} 阴离子由离子晶体的马德隆势稳定，而 CaO 的马德隆势小于 MgO 的(见表 3.1.5)，从而导致 CaO 具有较高的碱性和反应活性。在这方面，CaO 的规则表面中心和 MgO 的低配位中心行为类似。

表 3.1.5 MgO 和 CaO 表面各种中心的马德隆势

中心	马德隆常数	马德隆势/eV	
		MgO (r=0.210 6 nm)	CaO (r=0.239 9 nm)
体相 O^{2-}_{6c}	1.747	23.89	20.97
表面 O^{2-}_{5c}	1.681	22.98	20.18
台阶 O^{2-}_{4c}	1.591	21.76	19.10
角 O^{2-}_{3c}	1.344	18.38	16.13

L. 吸附 CO_2 的 TPD

CO_2 的 TPD 最常用来测定碱性位数量和强度[61~63]，脱附温度和脱附峰面积分别反映碱性位强度和数量。碱土金属氧化物上 CO_2 脱附的 TPD 图谱比较在图 2.3.2 中，吸附在样品上的 CO_2 量是有限的。[64]碱性位强度按如下顺序增加：MgO<CaO<SrO<BaO。单位重量碱性位数目，即在吸附条件下能够保留的 CO_2 量，按如下顺序增加：BaO<SrO<MgO<CaO。

吸附 $C^{18}O_2$ 的 MgO 的 TPD 研究表明，CO_2 在 MgO 表面迁移，伴随与晶格 O 的 O 交换。[65]单齿碳酸盐不可能与晶格 O 交换它的 O，双齿碳酸盐经由过程 I，II 和 III 能够进行氧交换，如图 3.1.11 所示。TPD 结果显示脱附的 CO_2 中包含大部分 $C^{16}O_2$，过程 I，II 或 III 单次发生应该只给出一个 O 原子交换，交换两个 O 原子需要其中任何一个过程连续发生一次以上，这样导致吸附的 CO_2 在 MgO 表面迁移。CO_2 从不同于初始吸附中心的位置上脱附，因此，Mg-O 中心的局部结构随 CO_2 的吸附和脱附而变化。

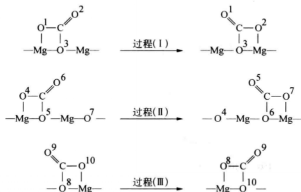


图 3.1.11 表面双齿碳酸盐迁移机理涉及的过程

引自 H. Tsuji, T. Shishido, A. Okamura, Y. Gao, H. Hattori, H. Kita, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **90**, 803 (1994), Fig. 6。

M. 表面 OH 基团的^{1}H MAS NMR

Chizallet 等采用单脉冲、Hahn 回讯和二维 NOESY 脉冲测定了 673 K 处理的 MgO 的^{1}H MAS NMR 谱[66,67]，谱图示于图 3.1.12。MgO 用溶胶-凝胶法制备，继而于 N_2 中 1 023 K 处理，在 373 K 水合，最后于 N_2 中 673 K 处理。在 1.2，0.7，0.0，−0.4，−0.7 和 −0.8 ppm 处确定有六条谱线，这些谱线用 DFT 嵌入簇计算结合单脉冲、Hahn 回讯和二维 NOESY 脉冲实验进行归属。来源于 O^{2-} 离子质子化的 OH 基团由于更强的配位作用，预期比由氢氧根离子与 Mg^{2+} 配位形成的 OH 基团在更高的化学位移给出信号。化学位移计算定性地将质子分为三个主要类别，最高化学位移($\delta_H > -0.7$ ppm)被建议是氢供体 OH 基团(分别位于角、边和凹部的三配位 O_{3C}—H、四配位 O_{4C}—H 和五配位 O_{5C}—H)的特征，最低化学位移($\delta_H < -0.7$ ppm)与孤立的氢键受体二配位 O_{2C}—H 和一配位O_{1C}—H 有关，而中间信号($\delta_H = -0.7$ ppm)对应弯折面和双空位上孤立的 O_{3C}—H 和 O_{4C}—H。

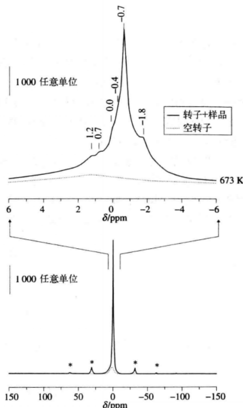


图 3.1.12 溶胶-凝胶法 MgO 在氮气(20 cm³ · min⁻¹)中 1 023 K 处理 1 h，然后于 373 K 水合，继而在氮气(20 cm³ · min⁻¹)中 673 K 处理 2 h 后的^{1}H Hahn 回讯 MAS NMR 谱图(空转子的图谱用虚线给出)

引自 C. Chizallet, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J. Maquet, M. Che, *Appl. Catal. A*, **307**, 239 (2006), Fig. 1。

3.1.4 反应类型与碱性位最佳强度

促进某一反应所需要的碱性位强度随反应类型而变化，一些反应需要强碱性位，而另一些反应在弱碱性位上进行。如上所述，碱性位强度顺序如下：MgO<CaO<SrO<BaO，此外，出现在表面的碱性位强度也取决于预处理温度。

表3.1.6列举了19种反应，采用一系列碱土金属氧化物作为催化剂，测定了MgO活性对预处理温度的依赖关系。[68]反应按下列项目表征：反应温度、碱土金属氧化物的活性顺序、给出最大活性的MgO预处理温度以及673 K预处理的MgO相对给出最大活性的温度下预处理的MgO的活性比。最后一项表示弱碱性位对活性的贡献，这是基于假设673 K预处理的MgO拥有弱碱性位。如果数值接近0，弱碱性位的贡献小，如果数值接近1，弱碱性位和强碱性位对反应的贡献相类似。活性顺序是基于重量单位的催化剂。但是碱土金属氧化物的比表面很不相同，尤其是BaO的比表面远小于其他样品，因此，BaO在活性顺序中的位置包含一定程度的不确定性。不考虑此不确定性，反应类型按这样的方式排列：即需要强碱性位的反应列于表的上部。

表3.1.6 碱土金属氧化物上的反应特性

项目	反　应	$T_{反应}$[a]	活性顺序[b]	$T_{最大}$[c]	相对活性[d]	文献
1	烯烃加氢	523	SrO>BaO>CaO>MgO	1 373	~0	69
2	共轭二烯加氢	273	CaO>SrO>MgO>BaO	1 273	~0	70
3	CH_4-D_2交换	573	CaO, MgO>SrO>BaO	1 073	~0	2
4	共轭二烯胺化	273	CaO>SrO>MgO	1 273	~0	71
5	Tishchenko反应	353	SrO>CaO>MgO>BaO	1 073	小	72
6	1-丁烯的DBM[e]	273	CaO>MgO>SrO>BaO	873	~0	1,3,4
7	3-蒈烯的DBM[e]	353	CaO>MgO>SrO>BaO	873	~0	73
8	5-乙烯基二环[2,2,1]-2-庚烯的DBM[e]	273	CaO>MgO>SrO>BaO	873	~0	74
9	烷基胺的DBM[e]	313	CaO, MgO>SrO>BaO	1 073	~0.8	75
10	2-丙烯基醚的DBM[e]	273	SrO>CaO>MgO>BaO	—	—	76
11	丁醛的醛醇加成	273	CaO>MgO	873	~0.8	77
12	甲醇酯交换[f]	273	BaO>SrO>MgO>CaO	—	—	78
13	2-丙醇酯交换[f]	273	SrO>BaO>CaO>MgO	—	—	78
14	醇的氰乙基化	323	SrO>BaO>MgO, CaO	1 073	~1	79
15	丙酮的醛醇加成	273	CaO>BaO>SrO>MgO	673	1	64
16	硝基醛醇反应[g]	313	MgO>CaO>SrO>BaO	1 073	~1	81

续 表

项目	反　应	$T_{反应}$	活性顺序	$T_{最大}$	相对活性	文献
17	巴豆酸甲酯的 Michael 二聚	323	MgO≫CaO>SrO>BaO	873	~1	80
18	甲醇加成到 3-丁烯-2-酮	273	MgO>CaO>SrO>BaO	673	1	82
19	硝基甲烷的 Michael 加成[h]	273	MgO>CaO≫BaO, SrO	—	—	83

[a] 反应温度。
[b] 碱土金属氧化物的活性顺序。
[c] 给出最大活性的 MgO 预处理温度。
[d] 673 K 预处理的 MgO 相对 $T_{最大}$ 预处理的 MgO 的相对活性，0 表示 673 K 预处理的 MgO 不显示活性，1 表示 $T_{最大}$ 是 673 K。
[e] 双键移位。
[f] 乙酸乙酯的酯交换。
[g] 硝基甲烷与巴豆酸甲酯。
[h] 硝基甲烷 Michael 加成到 α,β-不饱和化合物上。

从表 3.1.6 或许可以说，烃类化合物的反应需要强碱性位，673 K 预处理的 MgO 上假定存在的弱碱性位与烃类化合物的反应几乎不相关。虽然这里没有给出来，但是这些反应对反应混合物中的 CO_2 和 H_2O 非常敏感，微量的这些物质严重抑制反应进行。

含官能团如羟基、硝基和羰基的化合物的反应甚至倾向在弱碱性位上进行，可能这些化合物在碱性位上的吸附较强，从化合物中抽取 H^+ 相对容易。化合物的强吸附使 CO_2 和 H_2O 的中毒效应减小，实际上正如早期所描述的，12，13，16 和 18 项的反应不被 CO_2 中毒。这些反应的共同特点是除了硝基醛醇反应外反应物之一是醇，醇的吸附与 CO_2 相当或强于 CO_2，醇取代吸附的 CO_2 是可能的。硝基醛醇反应中硝基甲烷的吸附也是强的。

参考文献

[1] H. Hattori, N. Yoshii, K. Tanabe, *Proc. 5th Intern. Congr. Catal. Miami Beach*, 1972, p. 233.

[2] M. Utiyama, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.*, **53**, 237 (1978).

[3] H. Hattori, K. Maruyama, K. Tanabe, *J. Catal.*, **44**, 50 (1976).

[4] M. Mohri, K. Tanabe, H. Hattori, *J. Catal.*, **32**, 144 (1974).

[5] S. Coluccia, A. J. Tench, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **7**, 1154 (1981).

[6] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases*, Kodansha/Elsevier, 1989.

[7] A. F. Moodie, C. E. Warble, *J. Crystal Growth*, **74**, 89 (1986).

[8] T. Yoshida, T. Tanaka, H. Yoshida, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10890(1995).

[9] K. J. D. Mackenzie, R. H. Meinhold, *Thermochim. Acta*, **230**, 39 (1993).

[10] T. Matsuda, J. Tanabe, N. Hayashi, Y. Sasaki, H. Miura, K. Sugiyama, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **55**, 990 (1982).

[11] V. R. Choudhary, M. Y. Pandit, *Appl. Catal.*, **71**, 265 (1991).

[12] M. A. Aramendía, V. Borau, C, Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano. *Appl. Catal. A*, **244**, 207 (2003).

[13] J. A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *J. Mol. Catal. A*, **145**, 291 (1999).

[14] J. A. Wang, O. Novaro, X. Bokhimi, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos, E. López-

Salinas, *Mater. Lett.*, **35**, 317 (1998).

[15] D. Gulkova, O. Solcova, M. Zdrazil, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **76**, 137 (2004).

[16] M. S. Mel'gunov, V. B. Fenelov, E. A. Mel'gunova, A. F. Bedilo, K. J. Klabunde, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2427 (2003).

[17] S. Utamapanya, K. J. Klabunde, J. R. Schlup, *Chem. Mater.*, **3**, 175 (1991).

[18] H. Itoh, S. Utamapanya, J. V. Stark, K. J. Klabunde, J. R. Schlup, *Chem. Mater.*, **5**, 71 (1993).

[19] O. B. Koper, I. Lagadic, A. Volodin, K. J. Klabunde, *Chem. Mater.*, **9**, 2468 (1997).

[20] K. J. Klabunde, J. Stark, O. Koper, C. Mohs, D. G. Park, S. Decker, Y. Jiang, I. Lagadic, D. Zhang, *J. Phys. Chem.*, **100**, 12142 (1996).

[21] L. Chen. X. Sun, Y. Liu, Y. li, *Appl. Catal. A*, **265**, 123 (2004).

[22] T. Nakayama, S. Sato, F. Nozaki, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **69**, 2107 (1996).

[23] C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 56 (1970).

[24] S. Takenaka, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4968 (2003).

[25] J. Roggenbuck, M. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1096 (2005).

[26] M. Choi, R. Ryoo, *Nature Mater.*, **2**, 473 (2003).

[27] J. Take, N. Kikuchi, Y. Yoneda, *J. Catal.*, **21**, 164 (1971).

[28] A. Zecchina, M. G. Lofthouse, F. S. Stone, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **71**, 1476 (1975).

[29] A. Zecchina, F. S. Stone, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 2364 (1976).

[30] E. Garrone, A. Zecchina, F. S. Stone, *Phylos. Mag.*, **42B**, 683 (1980).

[31] S. Coluccia, A. M. Deane, A. J. Tench, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74**, 2913 (1978).

[32] M.-L. Bailly, G. Costentin, J. M. Krafft, M. Che, *Catal. Lett.*, **92**, 101 (2004).

[33] M.-L. Bailly, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J. M. Krafft, M. Che, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 2404 (2005).

[34] M.-L. Bailly, C. Chizallet, G. Costentin, J. M. Krafft, H. Lauron-Pernot, M. Che, *J. Catal.*, **235**, 413 (2005).

[35] M. Cavalleri, A. Pelmenschikov, G. Morosi, A. Gamba, S. Coluccia, G. Martra, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **140**, 131 (2001).

[36] S. Coluccia, F. Boccuzzi, G. Ghiotti, C. Morterra, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 2111 (1982).

[37] T. Ito, T. Sekino, N. Moriai, T. Tokuda, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2181 (1981).

[38] T. Ito, M. Murakami, T. Tokuda, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 913 (1983).

[39] T. Ito, M. Kusamichi, M. Yoshioka, T. Tokuda, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4411 (1983).

[40] E. Knözinger, K.-H. Jacob, S. Singh, P. Hofmann, *Surf. Sci.*, **290**, 388 (1993).

[41] C. Chizallet, G. Costentin, M. Che, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15878 (2006).

[42] C. Chizallet, G. Costentin, M. Che, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6442 (2007).

[43] P. J. Anderson, R. F. Horlok, J. F. Olivier, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2754 (1965).

[44] T. Shido, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 441 (1989).

[45] S. Coluccia, L. Marchese, S. Lavagnino, M. Anpo, *Spectrochim. Acta*, **43A**, 1573 (1987).

[46] S. Coluccia, S. Lavagnino, L. Marchese, *Mater. Chem. Phys.*, **18**, 445 (1988).

[47] B. A. Morrow, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **57**, 161 (1990).
[48] M.-L. Bailly, C. Chizallet, G. Costentin, J.-M. Krafft, H. Lauron-Pernot, M. Che, *J. Catal.*, **235**, 413 (2005).
[49] M. Bensitel, O. Saur, J. C. Lavalley, *Mater. Chem. Phys.*, **28**, 309 (1991).
[50] T. Ito, T. Tashiro, M. Kawasaki, T. Watanabe, K. Toi, H. Kobayashi, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4476 (1991).
[51] A. M. Ferrari, S. Huber, H. knözinger, K. M. Neyman, N. Roesch, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4548 (1998).
[52] Y. Yanagisawa, K. Kuramoto, S. Yamabe, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11078 (1999).
[53] J. H. Lunsford, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4347 (1967).
[54] C. D. Valentin, G. Pacchioni, M. Chiesa, E. Giamello, S. Abbet, U. Heiz, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1637 (2002).
[55] E. Giamello, M. C. Paganini, D. M. Murphy, A. M. Ferrari, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 971 (1997).
[56] M. C. Paganini, M. Chiesa, E. Giamello, S. Coluccia, G. Martra, D. M. Murphy, G. Pacchioni, *Surf. Sci.*, **421**, 246 (1999).
[57] M. C. Paganini, M. Chiesa, P. Martino, E. Giamello, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12531 (2002).
[58] X. Lu, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5657 (1999).
[59] S. Higashimoto, G. Costentin, B. Morin, M. Che, *Appl. Catal. B*, **84**, 58 (2008).
[60] G. Pacchioni, J. M. Ricart, F. Illas, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10152 (1994).
[61] E. Giamello, P. Ugliengo, E. Garrone, J. Che. *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans. 1*, **85**, 1373 (1989).
[62] C. Satoko, M. Tsukada, H. Adachi, *J. Phys. Soc.*, *Jpn.*, **45** (1978).
[63] H. Kobayashi, T. Ito, *Nippon Kagaku Kaishi*, 765 (1996) (in Japanese).
[64] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Appl. Catal.*, **36**, 189 (1988).
[65] H. Tsuji, T. Shishido, A. Okamura, Y. Gao, H. Hattori, H. Kita, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **90**, 803 (1994).
[66] C. Chizallet, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J. Maquet, M. Che, *Appl. Catal. A*, **307**, 239 (2006).
[67] C. Chizallet, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, M. Che, C. Bonhomme, J. Maquet, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 18279 (2007).
[68] H. Hattori, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, 67 (2004).
[69] H. Hattori, Y. Tanaka, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **4**, 659 (1975).
[70] Y. Tanaka, Y. Imizu, H. Hattori, K. Tanabe, *Proc. 7th Intern. Congr. Catal.*, Tokyo, Kodansha (1981).
[71] Y. Kakuno, H. Hattori, *J. Catal.*, **85**, 509 (1984).
[72] T. Seki, H. Kabashima, K. Akutsu, H. Tachikawa, H. Hattori, *J. Catal.*, **204**, 393 (2001).
[73] K. Shimazu, K. Tanabe, H. Hattori, *J. Catal.*, **45**, 302 (1977).
[74] H. Kabashima, H. Tsuji, H. Hattori, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **58**, 255 (1996).
[75] A. Hattori, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.*, **65**, 246 (1980).
[76] H. Matsuhashi, H. Hattori, *J. Catal.*, **85**, 457 (1984).
[77] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **62**, 2070 (1989).

[78] H. Hattori, M. Shima, H. Kabashima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 3507 (2000).
[79] H. Kabashima, H. Hattori, *Catal. Today*, **44**, 277 (1998).
[80] H. Kabashima, H. Tsuji, H. Hattori, *Appl. Catal. A*, **165**, 319 (1997).
[81] K. Akutu, H. Kabashima, T. Seki, H. Hattori, *Appl. Catal. A*, **247**, 65 (2003).
[82] H. Kabashima, T. Katou, H. Hattori, *Appl. Catal. A*, **214**, 121 (2001).
[83] H. Kabashima, H. Tsuji, T. Shibuya, H. Hattori, *J. Mol. Catal. A*, **155**, 23 (2000).

3.2 稀土氧化物

虽然稀土氧化物显示强碱性，但它们并没有在碱催化反应中广泛使用。这些氧化物也具有氧化能力。它们的催化行为综述在本节参考文献[1]中。

3.2.1 制备

稀土氧化物由氢氧化物在空气中焙烧或高温真空中分解制备。氢氧化物由氨水水解硝酸盐水溶液获得。除了三种元素(Ce，Pr 和 Tb)的氧化物，以上述方法制备的稀土氧化物的稳定形态是倍半氧化物(M_2O_3)，而三个例外的氧化物的稳定形态是名义组成 CeO_2，Pr_6O_{11} 和 Tb_4O_7。

从氢氧化物形成氧化物通常经过三个不同的步骤，真空中 $La(OH)_3$ 到 La_2O_3 的热重图谱示于图 3.2.1。[2] 在 373～473 K(a～b)初始的少量失重是由于吸附水和/或结晶水的脱除。$La(OH)_3$ 的第一个真正分解阶段发生在 523～623 K，结果生成了晶形完好的六方 LaO(OH)中间体，这由积分 TG 曲线上的转折点 c 表示。随后氧化氢氧化物脱水生成 La_2O_3 发生在 523～693 K(c～d)，并完成于后一温度。在 723～1 023 K 发生的最终宽化失重是由于碳酸盐物种的分解，该物种必然存在于氧化物中，它是在制备和操作过程中强碱性的三氢氧化物前驱体与大气中二氧化碳相互作用形成的。

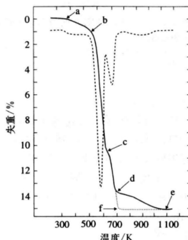


图 3.2.1 $La(OH)_3$ 的热重图谱(真空，2 K·min^{-1})

实线：积分失重曲线；虚线：时间/温度导数；点线：在脱水第二阶段再水合 La_2O_3 的失重曲线

引自 M. P. Rosynek, D. T. Magnuson, *J. Catal.*, **46**, 407 (1977), Fig. 4。

$La(OH)_3$ 热处理过程中的 IR 测量表明，CO_2 强吸附于表面上，773 K 抽空后仍保留在表面，923 K 抽空后归属于碳酸盐的 IR 带才几乎消失。强碱位数目似乎在 923 K 抽空温度存在极大值。

由氢氧化物分解制备的稀土氧化物，其比表面取决于分解条件、温度和气氛等。真空中 873 K 由氢氧化物分解制备的氧化物，其比表面在 10～50 $m^2 \cdot g^{-1}$。

因为稀土氧化物与 CO_2 和 H_2O 发生强相互作用，室温下在空气中储存过程中它们会改变结构，

除非采取特别预防措施。当新鲜制备的La_2O_3在正常条件下保存五年后，La_2O_3经体相水合和碳酸化，形成六方$La(OH)_3$和无定形氢氧化碳酸盐相$La_2(OH)_4CO_3 \cdot nH_2O$。[3]要恢复氧化物相，在约 1 100 K 进行热处理是必需的。

3.2.2 表征

A. 指示剂法

以 2,4,6-三硝基苯胺($pK_{BH}=12.2$)为指示剂用苯甲酸滴定法测定了La_2O_3的碱量和碱强度。[4]单位重量的最大碱量在 773 K 预处理温度时观察到，强度高于$H_-=12.2$的碱性位数量与二丙酮醇分解的催化活性相关联。

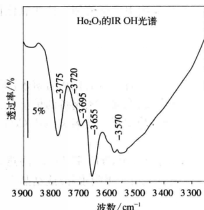


图 3.2.2 720 K 抽空处理的Ho_2O_3的 IR ν(OH)谱图

引自 G. A. H. Mekhemer, *Appl. Catal. A*, **275**, 1 (2004), Fig. 2。

B. 表面 OH 基团的 IR

在稀土氧化物上存在几个 IR 吸收频率不同的 OH 基团，作为一个例子，图 3.2.2 给出了真空中 720 K 预处理的Ho_2O_3的 IR 光谱。[5]光谱在 3 775，3 720，3 695，3 655 和 3 570 cm^{-1}显示五个吸收，属于孤立 OH 基团的ν(OH)振动。位于 3 775 和 3 720 cm^{-1}的前两个吸收归属为末端 OH 基团，之后位于 3 695 和 3 655 cm^{-1}的两个吸收带归属为桥联 OH 基团，3 570 cm^{-1}谱带最可能归因于多中心 OH 基团。频率最高的 IR 谱带归属为碱性最强的 OH 基团，该谱带吸附CO_2后减弱，在 3 620 cm^{-1}形成归属为ν(H—OCO_2^-)的谱带，这解释了碱性最强的 OH 基团参与碳酸氢盐物种的形成。

C. CO_2吸附的 IR

CO_2吸附在稀土氧化物上后，在 1 700～1 000 cm^{-1}范围内出现几个谱带。在 720 K 预处理的Ho_2O_3上，观察到所有的碳酸氢盐、单齿碳酸盐、双齿碳酸盐和多齿碳酸盐，在高覆盖度时出现线性物种(2 350 和 1 380 cm^{-1})。[5]

在分散于 Si-MCM-41 上的La_2O_3表面，吸附CO_2后观察到单齿和双齿碳酸盐。[6]在 1 510～1 550 cm^{-1}和 1 360～1 400 cm^{-1}范围内呈现谱带的单齿碳酸盐在强碱性位上形成，在 1 610～1 630 cm^{-1}和 1 320～1 340 cm^{-1}范围内呈现谱带的双齿碳酸盐在中强碱性位上形成。

3.2.3 催化性能

与稀土氧化物碱性质有关的反应有烯烃加氢、烯烃的双键异构化、酮的醛醇加成、醇脱水、Meerwien-Pondorf-Verley 反应(转移加氢)、酯化和烃类与氢的 H-D 交换。

稀土氧化物对碱催化反应的催化活性取决于催化剂的预处理温度。图 3.2.3 给出了

La_2O_3对1-丁烯异构化[4]、1,3-丁二烯加氢[7]和甲烷-D_2交换[8]的反应活性随预处理温度的变化，所有反应都在923 K预处理时获得最大活性。在Nd_2O_3和Sm_2O_3上观察到基本相同的变化，最大活性也在923 K预处理温度时获得。正如IR所验证的，这是从表面上清除所有CO_2所必需的温度，表明强碱性位与这些反应的催化活性相关联。

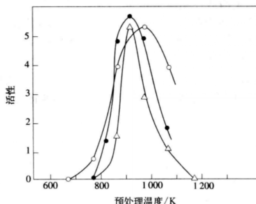


图 3.2.3　La_2O_3活性随预处理温度的变化

○：303 K下1-丁烯异构化（单位：6.4×10^{20}分子·min^{-1}·g^{-1}）；△：573 K下CH_4-D_2交换（单位：10^{-2}%·s^{-1}·g^{-1}）；●：273 K下1,3-丁二烯加氢（单位：1.2×10^{20}分子·min^{-1}·g^{-1}）

引自 K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases*, Kodansha/Elsevier (1985), Fig. 3.16。

稀土氧化物对醇脱水表现出独特的选择性，在很多情况下，碱性催化剂促进醇脱氢，而不是促进醇脱水，但是稀土氧化物促进脱水。稀土氧化物上的脱水不同于在酸催化剂上观察到的脱水，2-醇经脱水形成1-烯烃(见表2.5.5)，热力学不稳定的1-烯烃的形成与酸催化剂上观察到的脱水生成2-烯烃形成对照。Lundeen和Hoozen研究了623～700 K一系列稀土氧化物(Sc,Y,La,Ce,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb和U的氧化物)上的4-甲基-2-戊醇脱水。[9]除Pr_6O_{11}(86%)和UO_2(81%)之外，所有催化剂的1-烯烃选择性均超过90%，稀土氧化物在醇脱水中的催化活性与ZrO_2由2-醇优先生成1-烯烃的活性类似。

稀土氧化物对烯烃加氢表现出典型的特征，一系列稀土氧化物均呈现出很高的乙烯加氢活性[10]，反应在195 K进行。尤其是La_2O_3和Nd_2O_3具有与过渡金属氧化物如Cr_2O_3相当的活性，但是高氧化态的CeO_2和Pr_6O_{11}则表现出低活性。虽然关于碱性位参与反应的机理没有给出描述，但有人认为它对加氢反应是重要的。[10]对La_2O_3上1,3-丁二烯加氢，观察到H原子1,4-加成形成2-丁烯，表明反应经由π-烯丙基负碳离子中间体进行[7]，在相同反应条件下丁烯加氢生成丁烷完全没有发生，这也支持了La_2O_3上发生的是负碳离子加氢。

对于La_2O_3上的丁烯异构化，反应机理主要用示踪法进行研究，采用含全氘代丁烯和非氘代丁烯的混合物进行异构化。[4,11～13]所有结果都表明异构化经由π-烯丙基负碳离子

中间体进行，反应涉及分子内 H 转移，La_2O_3上的碱性位从丁烯抽取一个质子形成 π -烯丙基负碳离子引发反应。

稀土氧化物中金属离子的氧化态对催化活性影响很大，一系列稀土氧化物对 1 -丁烯双键异构化、1,3 -丁二烯加氢和丙酮的醛醇加成反应的活性顺序示于图 3.2.4。[14] 1 -丁烯异构化和 1,3 -丁二烯加氢的活性顺序是相同的，但不同于丙酮的醛醇加成的活性顺序。对前两个反应而言，一个典型的特征是倍半化学计量的氧化物显示活性，而具有较高氧化态金属阳离子的氧化物则完全是惰性的。在丙酮的醛醇加成反应中情况则不同，高氧化态的三个氧化物 CeO_2，Pr_6O_{11} 和 Tb_4O_7表现出相当高的活性，特别是 Pr_6O_{11} 所表现出的活性接近稀土氧化物中的最高活性。氧化态大于 3 的金属阳离子的氧化物被认为拥有在醛醇加成反应中起活性中心作用的弱碱性位，但其强度不足以催化加氢和异构化反应。

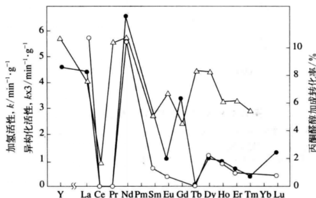


图 3.2.4 稀土氧化物对 1 -丁烯异构化(○)、1,3 -丁二烯加氢(●)和丙酮的醛醇加成(△)的催化活性

引自 K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases*, Kodansha/Elsevier (1989), Fig. 3.15。

高温下 H_2预处理使 CeO_2的催化性能变化很大，在 673～1 273 K 用 H_2预处理的 CeO_2对 323 K 时 1 -丁烯异构化反应的活性比在相同温度范围内抽空的 CeO_2高一个数量级。反应具有典型的碱催化异构化反应特征：高的顺-/反- 2 -丁烯比和包含分子内 H(或 D)转移。[15] 对于 1,3 -丁二烯与环己二烯的转移加氢生成丁烯，CeO_2在 873 K 用 H_2处理后变得有活性，1,3 -丁二烯与 H_2的加氢在还原的 CeO_2上进行，但其速率比 1,4 -环己二烯的加氢速率低三个数量级。[16] 不经 H_2预处理，CeO_2对 1,3 -丁二烯与环己二烯或 H_2的加氢反应不显示任何活性。根据 XRD 测量，认为 CeO_2经高温 H_2还原后形成了 Ce_2O_3，它具有与 La_2O_3同晶型的稀土 A 型结构。[15]

参考文献

[1] M. P. Rosynek, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **16**, 111 (1977).

[2] M. P. Rosynek, D. T. Magnuson, *J. Catal.*, **46**, 407 (1977).

[3] S. Bernal, F. J. Botana, R. Garcia, J. M. Rodriguez-Izquierdo, *Thermochim. Acta*, **66**, 139

(1983).
[4] Y. Fukuda, H. Hattori, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **51**, 3150 (1978).
[5] G. A. H. Mekhemer, *Appl. Catal. A*, **275**, 1 (2004).
[6] S. C. Shen, X. Chen, S. Kawi, *Langmuir*, **20**, 9130 (2004).
[7] Y. Imizu, K. Sato, H. Hattori, *J. Catal.*, **76**, 65 (1982).
[8] M. Utiyama, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.*, **44**, 237 (1978).
[9] A. J. Lundeen, R. van Hoozen, *J. Org. Chem.*, **32**, 3386 (1967).
[10] K. M. Minachev, Y. S. Khdakov, V. S. Nakhshunov, *J. Catal.*, **49**, 207 (1977).
[11] J. Goldwasser, K. W. Hall, *J. Catal.*, **63**, 520 (1980).
[12] J. Goldwasser, K. W. Hall, *J. Catal.*, **71**, 53 (1981).
[13] M. P. Rosynek, J. S. Fox, J. L. Jensen, *J. Catal.*, **71**, 64 (1981).
[14] H. Hattori, H. Kumai, K. Tanaka, G. Zhang, K. Tanabe, *Proc. 8th National Symp. Catal. India*, *Sindri*, 1987, p. 243.
[15] T. Yamaguchi, N. Ikeda, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.*, **67**, 324 (1981).
[16] T. Yamaguchi, H. Shima, *Chem. Lett.*, **8**, 899 (1979).

3.3 氧化锆

ZrO_2能催化各种碱催化反应，但是它的催化行为不同于其他固体碱催化剂，如 MgO 和碱性化合物修饰的金属氧化物。在大部分固体碱催化剂上，醇经脱氢形成酮或醛，但在ZrO_2上醇发生脱水，ZrO_2区别于其他固体碱催化剂的催化行为常常用它的酸碱双功能性质来解释。

ZrO_2比其他固体碱催化剂更频繁地在工业过程中使用，采用 ZrO_2为催化剂的工业过程有 1-环己基乙醇脱水生成环己基乙烯[1,2]，2-羟基丙胺脱水[3]，从异丁醛和水制二异丙基酮[4]和芳香羧酸加氢制芳香醛[5]。

3.3.1 制备和相变

锆化合物的原料是天然矿石，如锆石($ZrSiO_4$)和斜锆石(ZrO_2)。矿石用碱熔、等离子熔或碳还原方法进行处理。对于 ZrO_2催化剂，$ZrOCl_2$被广泛用作起始原料，它按以下步骤制备。[6]

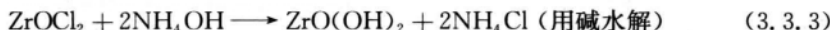


$$ZrSiO_4 + 2NaOH\ (或\ Na_2CO_3) \longrightarrow Na_2ZrSiO_5 + H_2O(或\ CO_2) \qquad (3.3.1)$$

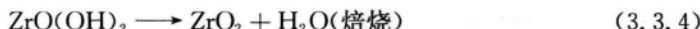


$$Na_2ZrSiO_5 + 4HCl \longrightarrow ZrOCl_2 + 2NaCl + SiO_2 + 2H_2O \qquad (3.3.2)$$

$ZrOCl_2$用碱水解形成水合 ZrO_2，继而在 673～1 073 K 焙烧。



$$ZrOCl_2 + 2NH_4OH \longrightarrow ZrO(OH)_2 + 2NH_4Cl\ (用碱水解) \qquad (3.3.3)$$



$$ZrO(OH)_2 \longrightarrow ZrO_2 + H_2O(焙烧) \qquad (3.3.4)$$

天然矿石含 1%～3%的 Hf，它难以与锆化合物分离，因此，按上述方法制备的 ZrO_2中

最终可能含有的主要杂质是 Hf，Si，Na 和 Cl。

ZrO_2有三种晶体结构：单斜相、四方相和立方相，单斜相稳定至 1 473 K，四方相稳定至 2 173 K，立方相稳定至 2 173 K 以上温度。当水合 ZrO_2逐步提高温度焙烧得到 ZrO_2，它的相并不遵循热力学稳定性，得到的 ZrO_2相取决于如下所述的制备条件。作为催化剂使用的 ZrO_2相可以是无定形、亚稳态的四方和单斜晶相。稳定的四方和立方晶相 ZrO_2的比表面较小。

四方相和单斜相 ZrO_2可以用 XRD 清楚地分析，单斜相在 2θ 约为 28°和 31°显示 XRD 峰，分别为(11$\bar{1}$)和(111)衍射，而四方相在 30°显示(111)衍射。但是，用 XRD 难以区分四方相和立方相，虽然可以观察到细小的差别，但是它们的 XRD 图谱几乎相同，四方相由于对称性较低给出数量有限的额外高阶和低强度衍射。对于低结晶度样品，从宽化的 XRD 谱不可能清楚地确定是四方相或立方相。

用 Raman 光谱可以容易地对四方相和立方相进行鉴定和区分。四方 ZrO_2预期在约 148，263，325，472，608 和 640 cm^{-1}给出六个 Raman 带，而立方 ZrO_2预期只在约 490 cm^{-1}给出一个 Raman 带。[7]

图 3.3.1 给出了不同温度下焙烧水合 ZrO_2制备的 ZrO_2样品和纯单斜样品的 Raman 光谱。[7]当水合 ZrO_2在 723 K 焙烧时，ZrO_2是四方相，在 1 123 K 焙烧四方相完全转化为单斜相。

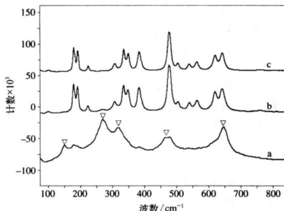


图 3.3.1 不同 ZrO_2样品的典型 Raman 谱图

(a) 723 K 下焙烧水合氧化锆得到的以亚稳态四方为主的样品（三角表示产生于亚稳态四方相的最强谱带）；(b) 1 123 K 焙烧水合氧化锆得到的以单斜为主的样品；(c) 100%的单斜样品（CERAC 化学品公司，光谱纯单斜 ZrO_2）

引自 P. D. L. Mercera, J. G. Van Ommen, E. B. M. Doesburg, A. J. Burggraaf, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, **57**, 127 (1990), Fig. 2。

ZrO_2相的出现和转变十分依赖于制备条件和过程，决定晶相的主要因素有水热处理（老化、消解）过程中母液的 pH、水热处理时间、从水合 ZrO_2经热处理获得 ZrO_2的温度和气氛（与氧化物接触的气体类型）以及杂质或添加剂的存在。

母液 pH 的影响是复杂的。Denkewicz 等报道，约 383 K 水热处理沉淀过程中高母液

pH(>13)时，形成的水合氧化锆主要是四方相，而低 pH(<3)时，主要形成单斜水合氧化锆。[8]中等 pH(4～12)时，四方相含量变化很大，在 pH 为 4～6 范围内主要形成四方相，而在 pH 为 7～12 范围内主要形成单斜相。pH 小于 3 时，没有立即出现沉淀，但是长时间水热处理会出现沉淀。Clearfield 等报道，回流 1 mol・L^{-1}的 $ZrOCl_2$溶液，其 pH 不断减小，约 20 h 后开始沉淀，这时 pH 变为约 0.9[9]，沉淀是单斜相的胶状悬浮颗粒。其他学者报道了基本相同的结果。[10～12]

在中等 pH 沉淀的水合氧化锆不经水热处理是无定形的，约 373 K 下延长水热处理时间，水合氧化锆的晶相逐渐从无定形转变为四方，最终变为单斜。水热处理过程中脱水变得容易，期间多阳离子锆的结构逐步从 α 型($Zr_4(OH)_{16}^{8+}$)变为 β 型($Zr_4O_2(OH)_{12}^{8+}$)，再到 γ 型($Zr_4O_4(OH)_8^{8+}$)。[13]水合氧化锆的晶体结构在约 573 K 焙烧后仍能保持。

焙烧时与氧化物接触的气体类型和温度影响所制得 ZrO_2 的晶体结构，当无定形水合氧化锆 573 K 下在真空、空气和水蒸气中加热时，制得的 ZrO_2 分别为无定形、四方和单斜。[14]进一步提高热处理温度引起 ZrO_2 晶相的变化。

无定形水合氧化锆在空气中的 DTA - TG 分析显示，在约 693 K 有一个尖锐的放热峰，不伴随重量变化，该峰归属为无定形到四方的相变。在这个温度形成四方相(亚稳态的四方相)与晶相的热力学稳定性相矛盾，在约 693 K 单斜相热力学上更稳定。当四方相于空气中 1 073 K 以上温度焙烧并冷却至室温时，出现了单斜相。

水合氧化锆中杂质或添加剂的存在影响从无定形到四方发生相变的温度，这些物质如 Na，Si，Cl 和 SO_4 存在时，DTA 曲线上约 693 K 的放热峰向较高温度移动。[6]当水合氧化锆用 2 mol・L^{-1} H_2SO_4 浸渍，继而在 373 K 干燥，其放热峰出现在约 900 K。

室温下热力学稳定的相是单斜相，低温四方相的存在似乎与体相氧化锆的相图相矛盾，但是许多约 900 K 以下温度焙烧的 ZrO_2 样品据报道室温下是四方相，单斜相出现在较高温度热处理后。对起始的无定形转变为四方相，而不是更稳定的单斜相，提出了许多解释。其中一个解释是晶粒尺寸效应。[15～17]四方相有较低的表面自由能，而单斜相有较低的体相自由能，对于低于某一临界尺寸的晶体，表面能比体相能占优势，从而稳定四方相。另一个解释是无定形相与四方相之间的短程结构相似，无定形相转变为四方相比转变为单斜相更快。

应该指出的是，四方相到单斜相的相变，如 Turrillas 等所阐明的，发生在焙烧 ZrO_2 的冷却阶段。[18]他们在 pH 为 8.37 和 10.35 从硫酸氢锆制备了水合氧化锆，然后在高温下加热，冷却期间的相变用原位能量色散衍射(EDD)进行监测。于 1 573 K 加热 60 min 的样品在该温度下是四方，冷却过程中在 1 183～1 093 K 转变为单斜；于 1 173 K 加热 60 min 的样品在 1 173 K 也是四方，冷却至 693～373 K 转变为单斜。四方到单斜的转变温度随水合氧化锆沉淀时的 pH 和在最高温度加热的时间而变化。他们得出两点结论：第一，相变温度能够通过增加加热温度和时间大大提高；第二，低 pH 时制备的材料对热处理温度较敏感，而高 pH 时制备的材料本质上产生高的相变温度。对于 1 273 K 以下温度焙烧的样品，高 pH 时制备的材料表现出较高的转变温度，而对于 1 273 K 以上温度焙烧的样品，低 pH 时制备的材料表现出较高的转变温度。如果材料显示低于室温的转变温度，由焙烧样品冷却至室温获得的材料将是四方。

Ward 和 Ko 在同年报道了与 Turrillas 等基本相同的结果。[19]他们用溶胶-凝胶法制备无定形 ZrO_2 气凝胶，用原位 XRD 测定结构。ZrO_2 气凝胶在不同温度热处理，冷却过程中用原位 XRD 检测的结构变化示于图 3.3.2。在 973，1 173 和 1 373 K 热处理的所有样品冷却之前都是四方，样品冷却时发生了从四方到单斜的相变。相变发生的温度随热处理温度而变化，对于 973 K 下热处理的样品，四方到单斜的转变发生在低温 673 K，室温产物是四方和单斜的混相；另一方面，1 373 K 下热处理的样品其相变发生在高温 973 K，室温产物是单斜相。

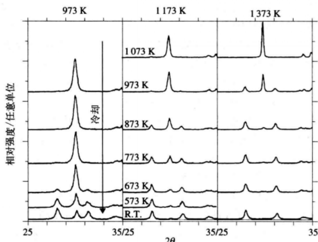


图 3.3.2　氧化锆气凝胶的原位 X 射线衍射图谱

每一条块表示样品加热至顶部所示温度，在该温度保持 2 h，然后冷却。
引自 D. A. Ward, E. I. Ko, *Chem. Mater.*, **5**, 956 (1993), Fig. 11。

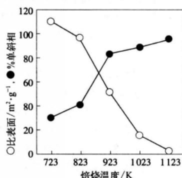


图 3.3.3　比表面(○)和单斜相%(●)随水合氧化锆焙烧温度的变化

由文献[7]的数据重新作图(P. D. L. Mercera, J. G. Van Ommen, E. B. M. Doesburg, A. J. Burggraaf, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, **57**, 127 (1990))。

比表面和单斜相百分率随焙烧温度变化的一个例子示于图 3.3.3，该氧化锆由 $ZrOCl_2$ 在 pH 为 10 时沉淀制备。[7]无定形相不计算在这些晶相的百分率中，随着焙烧温度提高，比表面显著减小，而单斜相百分率则增加。其他研究人员观察到基本相同的比表面和四方相百分率随焙烧温度的变化。[10]

如图 3.3.3 所示，ZrO_2 比表面随焙烧温度显著减小。有报道提出了几种方法制备高温焙烧后仍具有高比表面的 ZrO_2。

Chuah 等报道延长水热处理(消解)时间导致 ZrO_2 高温焙烧后具有高比表面。[20,21]用 NH_4OH 在 pH 为 11(起始)到 9.4(最终)沉淀得到水合氧化锆，继而水热处理 192～500 h，773 K 焙烧后得到的 ZrO_2 具有 240 $m^2 \cdot g^{-1}$ 的比表面，不经过水热处理，

773 K焙烧后得到的ZrO_2具有42.8 $m^2 \cdot g^{-1}$的比表面。用NaOH和KOH沉淀得到的水合氧化锆对高温焙烧更稳定，直到1 073 K比表面减小不多，但超过1 073 K比表面显著减小，低于1 273 K温度焙烧的ZrO_2其晶相只有四方相。虽然Chuah等推断比表面增加是由于长久的水热处理，后来证明主要原因是水热处理使用的玻璃容器中的Si溶出。也发现长时间水热处理会引起比表面增加，但效果不如来自玻璃容器中的Si掺杂那样明显。其他研究者也报道了通过在玻璃器皿中长久的水热处理可以提高水合氧化锆的比表面。[22]

Sato等考察了水热处理过程中可能从玻璃容器溶解的Si的影响。[23]在母液中故意加入Si组分，制得的ZrO_2显示高比表面，他们断定ZrO_2的高比表面主要是由于水热处理过程中Si组分夹杂在水合氧化锆中。其他研究者的工作支持了该结论。[24]

显然，水热处理也能有效提高所制得ZrO_2的比表面。Sato等报道了在聚甲基戊烯容器中水热处理96 h的ZrO_2经773 K焙烧后的比表面为78 $m^2 \cdot g^{-1}$，不经过水热处理，其比表面为44 $m^2 \cdot g^{-1}$。Chang等报道在特氟龙容器中经水热处理制备的样品增加了比表面[22]，没有水热处理的样品1 173 K焙烧后比表面约为10 $m^2 \cdot g^{-1}$，水热处理15 h的样品比表面约为33 $m^2 \cdot g^{-1}$。

高比表面ZrO_2也可以用溶胶-凝胶法制备。向含HNO_3、1-丙醇和四丙氧基锆的混合物中加入水和1-丙醇混合物形成凝胶，H_2O/Zr^{4+}和HNO_3/Zr^{4+}比分别为2.0和0.761，凝胶中含有的醇通过超临界二氧化碳去除，经过约2 h醇完全被CO_2取代。去除CO_2后，得到的粉末在383 K抽空，继而在流动O_2中773 K焙烧。制得ZrO_2的比表面为134 $m^2 \cdot g^{-1}$。[19]

3.3.2　表征

A. 吸附CO_2和NH_3的TPD

ZrO_2的一个特征是其表面上同时存在酸性位和碱性位，这由NH_3和CO_2的TPD所证实。1 073 K焙烧的单斜ZrO_2，$SiO_2-Al_2O_3$和MgO上NH_3和CO_2的TPD图谱示于图3.3.4。[25]ZrO_2同时吸附NH_3和CO_2，虽然分别与$SiO_2-Al_2O_3$上的NH_3吸附和MgO上的CO_2吸附相比，ZrO_2上的NH_3和CO_2吸附不强。NH_3和CO_2在ZrO_2上的共吸附揭示了除了独立的酸性位和碱性位，还存在靠近的酸碱中心对，因此，吸附的NH_3和CO_2相互吸引和作用。[25,26]

B. 表面OH基团的红外

在4 000～3 500 cm^{-1}的O—H伸缩振动区域，通常可以观察到2～4个分离的羟基谱带，两个主要谱带出现在3 780 cm^{-1}和3 680 cm^{-1}。3 780 cm^{-1}谱带的归属没有争议，虽然在所有发表的文章中这个谱带的峰位置不尽相同，它归属为通过O与一个Zr原子键合的OH基团(末端OH，单齿型)。对于位于3 680 cm^{-1}的另一个主要谱带，Bachiller-Baeza等将其归属为三桥式OH基团[27]，而Yamaguchi等[28]、Aboulayt等[29]、Bensitel等[30]和Ouyang等[31]将其归属为通过O与两个Zr原子键合的桥式OH基团。

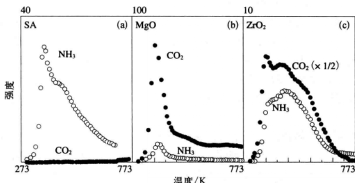


图 3.3.4 $SiO_2-Al_2O_3$(a)，MgO(b)和 ZrO_2(c)上 NH_3和 CO_2的 TPD 谱图

引自 B.-Q. Xu, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **17**, 1663 (1988), Fig. 1。

除了这两个主要谱带，在某些情况下还报道了约 3 740 cm^{-1}、3 540 cm^{-1}和 3 533 cm^{-1}的谱带。Bachiller-Baeza 等将 3 740 cm^{-1}谱带归属为双齿 OH[27]，但 Hertl 将其归属为四方 ZrO_2上的末端 OH。[32]含氧化硅的 ZrO_2上观察到的 3 740 cm^{-1}谱带归属为四方 ZrO_2上的桥式 OH 基团[33]，3 540 cm^{-1}和 3 533 cm^{-1}谱带分别归属为四方相和无定形相 ZrO_2上的 OH 基团。[32]

末端 OH 基团比桥式 OH 基团对 D_2，D_2O，CO，CO_2，CH_3OH 和 HCOOH 具有更高的反应性，这是由于前者的碱性强于后者。也有报道单斜 ZrO_2上 OH 基团的浓度高于四方 ZrO_2。[33]

C. CO_2吸附的红外

正如 2.4.1 节所描述的，二氧化碳以不同形式吸附在 ZrO_2上。[27, 31~35]二氧化碳在单斜 ZrO_2上比在四方 ZrO_2上的吸附更强。[27,33]单斜 ZrO_2上较强碱性的吸附位与配位不饱和的 $Zr^{4+}-O^{2-}$离子对有关。[27]单齿碳酸盐在高碱性的配位不饱和的 O^{2-}上形成。

对于碳酸氢根离子物种的形成，在最高频率(~3 780 cm^{-1})给出谱带的末端 OH 基团的反应活性高于在较低频率(~3 680 cm^{-1})给出谱带的桥式 OH 基团。可以认为末端 OH 基团是比桥式 OH 基团更强的碱。[31,32]

D. 吸附 H_2的红外

氢气在 ZrO_2上吸附产生几种吸附物种。[36~38]表面物种的形成取决于吸附温度。由 IR 观察到低于 173 K 的分子氢吸附，在 4 029 cm^{-1}给出吸收带，抽空可去除。在 173 K 也观察到均裂吸附产生的 Zr—H，在 1 540 cm^{-1}给出宽的谱带。高于 223 K 观察到异裂吸附产生的 Zr—H 和 O—H 物种，分别在 1 562 和 3 668 cm^{-1}给出谱带，一旦异裂吸附发生，在 223~373 K 温度范围内可观察到不可逆的 Zr—H 和 O—H 物种。氢气的异裂吸附表明 O^{2-}和 Zr^{4+}分别充当碱和酸。高于 300 K 发生了另一种解离吸附，在 3 668 和 3 778 cm^{-1}给出两种不同的 OH 物种，从吸附频率判断，这两个谱带分别为末端 OH 基团和桥式 OH

基团。当在氢气中提高温度，3 668 和 3 778 cm^{-1}的 OH 谱带增强，而归属为 Zr—H 物种的 1 562 cm^{-1}谱带减弱，在 525 K 该谱带消失。

氢气吸附形成的 OH 物种，其反应性与高温预处理的 ZrO_2上的 OH 物种相似，373 K 时该物种与 CO 反应形成甲酸根离子，473 K 时除了甲酸根还生成甲氧基。

ZrO_2催化乙烯加氢，但是 Domen 等断定氢气吸附形成的 Zr—H 和 O—H 不参与该反应。[39,40]这是 ZrO_2区别于 ZnO 的地方，ZnO 上氢气吸附形成的 Zn—H 和 O—H 参与乙烯加氢。[41]

3.3.3 催化性能

氧化锆既有酸性位，又有碱性位，虽然它们都不强。ZrO_2的许多催化性能可以用双功能催化来解释，即酸性位和碱性位都参与了反应，酸性位和碱性位的协同导致有效的催化性能。2-甲基-3-丁炔-2-醇(MBOH)的反应是测定活性位本质，即酸性、碱性或两性的诊断反应，ZrO_2对该反应主要生成 3-羟基-3-甲基-2-丁酮，表明其活性位是两性的。[42~44]碱性 OH 基团与 3-甲基-3-丁炔-2-醇的 OH 基团反应形成水，而 Zr 的空 d 轨道(酸性位)与炔 π 键作用生成羟基甲基丁酮。[42]

1-丁烯异构化也是一个诊断反应，ZrO_2对该反应表现出高的顺-/反-2-丁烯比，表明这是一个碱催化反应。在 373 K 的反应温度 Yamaguchi 等观察到顺/反比为 7.3。[45] 373 K 抽空吸附的 CO_2，CO_2仍保留在 ZrO_2上，完全抑制了反应的进行。Pajonk 和 Tanany 也报道了 1-丁烯异构化反应中形成的高顺-/反-2-丁烯比，他们从 NH_3的强中毒效应认为酸性位参与了反应。[46]

醇在 ZrO_2上脱水形成烯烃，这与醇在碱催化剂上发生脱氢而在酸催化剂上发生脱水的一般趋向相反。ZrO_2上烯烃的选择性与在固体酸催化剂上观察到的不一样，在 2-烷醇脱水反应中，ZrO_2上主要形成 1-烯烃，而固体酸催化剂的主要产物是 2-烯烃。ZrO_2上醇脱水的反应机理(E1cB 机理)不同于固体酸催化剂的(E1 或 E2 机理)。

Yamaguchi 等发现 473 K 时 2-丁醇在 ZrO_2上经脱水选择性地生成 1-丁烯，1-丁烯产率为 90.2%。[45]丁胺使催化剂略有中毒，但活性随反应时间逐渐恢复，意味着弱酸位参与了反应。Ferino 等也报道，在 4-甲基-2-戊醇脱水反应中优先形成 1-烯烃，603 K 下 63%转化率时 4-甲基-1-戊烯的选择性为 77%，他们提出了类似 E2 的机理，活化络合物具有明显的负碳离子性质。[47,48]在上述两个例子中，碱性位和酸性位协同活化醇。利用 ZrO_2上 2-醇脱水选择性地形成 1-烯烃，由 1-环己基乙醇脱水制取乙烯基环己烷已实现了工业化。[1,2]

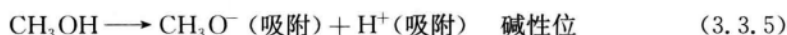
共轭二烯加氢可在 ZrO_2上进行，323 K 时 1,3-丁二烯经加氢生成正丁烯，其中反-2-丁烯是主要产物，形成正丁烷的量可忽略。1,3-丁二烯的加氘(用 D_2取代 H_2)只产生丁烯异构体-d_2，生成的反-2-丁烯的^{13}C NMR 表明两个 D 原子几乎只位于 C_1和 C_4原子。[49]323 K 时 2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)也经加氢生成 2-甲基丁烯，产物含 60%的 2-甲基-2-丁烯、35%的 2-甲基-1-丁烯和 5%的 3-甲基-1-丁烯。这意味着加氢反应包含了氢气 60%的 1,4-加成和 40%的 1,2-(和 3,4-)加成。加氢反应和 H_2-D_2平衡

化反应活性随 ZrO_2预处理温度呈现相同的变化趋势，有人提出氢气的解离是直接加氢反应的关键步骤。[50]

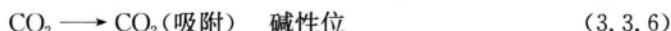
ZrO_2能促进共轭二烯的转移加氢。[50]转移加氢是以有机分子为氢供体取代氢气的加氢，323 K 时 1,3-丁二烯与环己二烯的转移加氢在 ZrO_2上进行，转移加氢和 H_2直接加氢对正丁烯的产物分布是不同的，两者的主要产物分别为 1-丁烯（1,2-加成）和反-2-丁烯（1,4-加成）。转移加氢的第一步是 H^+ 加成形成阳离子中间体，而直接加氢的第一步是 H^- 加成形成烯丙基负离子，H^+ 和 H^- 分别由环己二烯和 H_2的解离吸附提供。

转移加氢的中间体具有阳离子性质，导致氢原子的 1,2-加成，而直接加氢的中间体是烯丙基阴离子，导致 1,4-加成。转移加氢和 1-丁烯异构化的活性随 ZrO_2预处理温度呈现相同的变化趋势，对两个反应最佳的预处理温度均为 1 073 K。转移加氢和 1-丁烯异构化分别是从环己二烯和 1-丁烯抽取一个 H^+ 开始的，由碱性位从环己二烯抽取一个 H^+ 是转移加氢的关键步骤，H^+ 加成到 1,3-丁二烯导致形成阳离子中间体。

ZrO_2催化从甲醇和 CO_2合成碳酸二甲酯，反应包含下列步骤。[51]



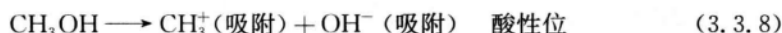
$$CH_3OH \longrightarrow CH_3O^-\text{（吸附）} + H^+\text{（吸附）} \quad \text{碱性位} \tag{3.3.5}$$



$$CO_2 \longrightarrow CO_2\text{（吸附）} \quad \text{碱性位} \tag{3.3.6}$$



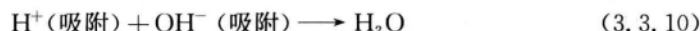
$$CH_3O^-\text{（吸附）} + CO_2\text{（吸附）} \longrightarrow CH_3OCO_2^-\text{（吸附）} \quad \text{碱性位} \tag{3.3.7}$$



$$CH_3OH \longrightarrow CH_3^+\text{（吸附）} + OH^-\text{（吸附）} \quad \text{酸性位} \tag{3.3.8}$$



$$CH_3OCO_2^-\text{（吸附）} + CH_3^+\text{（吸附）} \longrightarrow (CH_3O)_2CO \tag{3.3.9}$$



$$H^+\text{（吸附）} + OH^-\text{（吸附）} \longrightarrow H_2O \tag{3.3.10}$$

碱性位活化甲醇和 CO_2形成碳酸甲酯阴离子，而酸性位活化甲醇形成甲基阳离子，在碱性位上形成的碳酸甲酯阴离子与在酸性位上形成的甲基阳离子反应生成碳酸二甲酯。[26,51]相邻的酸性位和碱性位对反应是有效的，两个反应物分子分别被碱性位和酸性位活化。

Jung 和 Bell 基于 IR 研究对从甲醇和 CO_2 形成碳酸二甲酯提出了略微不同的机理。[10]与 OH 基团相邻的 Zr^{4+}-O^{2-} 离子对以两种方式与甲醇相互作用，一种形成甲氧基，另一种断开甲醇中的 C—O 键。

在 H_2中由芳香羧酸生成醛是一个工业化过程，采用 ZrO_2催化剂。反应的活性位也许可以从相邻离子对的协同作用来理解。提出的反应机理示于图 3.3.5。[5]碱性位从羧酸中抽取一个 H^+形成双齿羧酸根，在相邻的离子对上 H_2异裂形成 H^+ 和 H^-，羧酸根与 H^- 反应生成醛，留下 O^{2-} 在 Zr^{4+} 上，O^{2-} 与留在表面 O 原子上的两个 H^+ 反应形成 H_2O，离开固体表面。

ZrO_2上烷基胺分解为腈的反应中，酸性位和碱性位在反应历程的不同阶段起作用。673 K 时 ZrO_2催化剂上三乙胺和二甲胺转化为乙腈，如图 3.3.6 所示。[52]酸性位和碱性位相邻是有效的，因为酸性位上形成的二乙胺和乙胺能快速迁移到碱性位上，在那里发生脱氢生成乙腈。

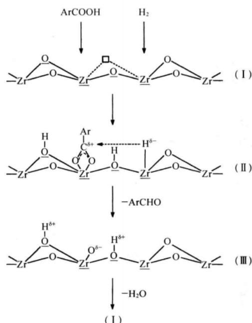


图 3.3.5　ZrO_2 上苯甲酸还原制苯甲醛的反应机理

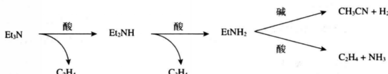


图 3.3.6　酸性位和碱性位参与三乙胺分解

使用 ZrO_2 的第一个工业化过程是从等摩尔的异丁醛和水生产二异丙基酮[4]，733 K 时获得 90.8%的转化率和 92.3%的选择性。二异丙基酮的形成包含五种不同的反应：Tishchenko 反应、水解、脱氢、脱碳和脱水。[53]虽然当这个过程工业化时 ZrO_2 没有被认为是碱催化剂，但现在可以理解为 ZrO_2 上的碱性位和酸性位均与上述五种反应相关。

水合 ZrO_2 比晶相 ZrO_2 更有效地催化 Meerwein-Ponndorf-Verley 还原和其逆反应 Oppenauer 氧化。水合 ZrO_2 对各种化合物与 2 -丙醇的 Meerwein-Ponndorf-Verley 还原（转移加氢）表现出催化活性[54~56]，这些化合物包括酮、醛、羧酸、羧酸酐、酯、内酯和腈（参阅 4.10 节）。573 K 热处理得到的水合 ZrO_2 对这些反应给出最高活性，当水合 ZrO_2 于 573 K 以上温度焙烧形成四方相或单斜相时，活性降低。

水合 ZrO_2 也对醇和羟基酯与氢受体如酮和醌之间的 Oppenauer 型氧化表现出催化活性。[57]对于伯醇的 Oppenauer 型氧化制醛，用三甲基氯硅烷进行表面修饰的水合 ZrO_2 是有效的。修饰消除了 ZrO_2 上的酸性羟基，它们会充当氢受体进行醛醇缩合反应的活性位，结果提高了目标产物醛的选择性。

3.3.4 形态依赖性

对一些反应讨论了 ZrO_2 的催化活性对其晶相的依赖性。所有研究都认为单斜相活性高于四方相。Maruya 等观察到在 CO 加氢中烃类的生成速率与 ZrO_2 中单斜相含量有很好的对应关系。[58]单斜相的高活性是由其强于四方相的碱性位引起的。Yamamoto 等也报道了 1,4-丁二醇脱水制 3-丁烯-1-醇在单斜相 ZrO_2 上进行，而四方相上生成的是四氢呋喃。[59]他们解释选择性差别是由酸性位和碱性位密度差异引起的，单斜相上的高密度酸性位和碱性位有可能使它们互相靠近，而四方相上酸性位和碱性位是分离的。

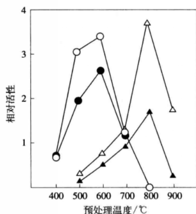


图 3.3.7 不同温度预处理的 ZrO_2 的催化性能

(○) 1,3-丁二烯与 H_2 加氢；(●) H_2-D_2 平衡化反应；(△) 1-丁烯异构化；(▲) 1,3-丁二烯与环己二烯加氢

引自 K. Tanabe, T. Yamaguchi, *Catal. Today*, **20**, 185 (1994), Fig. 2。

Tomishige 等报道从甲醇和 CO_2 制备碳酸二甲酯的最高活性在 673 K 焙烧的 ZrO_2 上观察到，在该温度四方相开始在 XRD 图谱上出现，但是 Raman 光谱上单斜相占优势。[26] Raman 光谱是表面敏感的，因而活性 ZrO_2 的表面相是单斜的，他们断定形成碳酸二甲酯的活性 ZrO_2 相是单斜相。

从水合 ZrO_2 制备的 ZrO_2，其催化活性随预处理温度而变化，达到最大活性的温度随反应类型而变化，例子示于图 3.3.7。[60] 1,3-丁二烯加氢和 H_2-D_2 平衡化反应均在 873 K 预处理温度显示活性最大值，1 073 K 预处理则没有活性；另一方面，1-丁烯异构化和1,3-丁二烯与环己二烯的转移加氢在 1 073 K 预处理温度显示活性最大值。随 ZrO_2 的预处理温度升高，比表面减小，而单斜相含量增加，如图 3.3.3 所示。Tanabe 和 Yamaguchi 提出活性随预处理温度变化是由 Zr 与 O 的键长随预处理温度变化引起的。[60]

另一种解释如下：1-丁烯异构化与 1,3-丁二烯和环己二烯的转移加氢反应均包含抽取 H^+ 作为起始步骤，从丁烯或环己二烯分子抽取一个 H^+ 发生在强碱性位上。既然单斜 ZrO_2 拥有强碱性位，抽取一个 H^+ 在单斜 ZrO_2 表面进行得更为有效；另一方面，1,3-丁二烯加氢与 H_2-D_2 平衡化反应都包括氢分子的解离，与单斜相结构相比，四方结构中的氢气解离中心可能具有不同的阳离子-阴离子构型，而这些中心可能不显示强碱性。

参考文献

[1] M. Araki, K. Takahashi, T. Hibi, Eur. Pat. 0150832 B1 (1985).

[2] K. Takahashi, T. Hibi, Y. Higashio, M. Araki, *Shokubai* (Catalyst), **35**, 12 (1993) (in Japanese).

[3] K. Kagaku, Eur. Pat. 0433959 (1991).

[4] M. Fukui, S. Hayashi, K. Okamoto, I. Koga, T. Inoi, US Pat. 3966822 (1976).

[5] T. Yokoyama, T. Setoyama, N. Fujita, M. Nakajima, T. Maki, K. Fukui, *Appl. Catal. A*, **88**, 149 (1992).

[6] T. Yamaguchi, *Catal. Today*, **20**, 199 (1994).

[7] P. D. L. Mercera, J. G. van Ommen, E. B. M. Doesburg, A. J. Burggraaf, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, **57**, 127 (1990).

[8] R. P. Denkewicz, Jr., K. S. Ten, J. H. Adair, *J. Mater. Res.*, **5**, 2698 (1990).

[9] A. Clearfield, G. P. D. Serrette, A. H. Khazi-Syed, *Catal. Today*, **20**, 295 (1994).

[10] K. T. Jung, A. T. Bell, *J. Mol. Catal. A*, **163**, 27 (2000).

[11] R. Srinivasan, B. Davis, O. B. Cavin, C. R. Hubbard, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1217 (1992).

[12] K. Matsui, M. Ohgai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1386 (2000).

[13] Y. Murase, E. Kato, *Nippon Kagaku Kaishi*, **86**, 367 (1978) (in Japanese).

[14] Y. Murase, E. Kato, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**, 226 (1978) (in Japanese).

[15] R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1238 (1965).

[16] R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, **82**, 218 (1978).

[17] R. C. Garvie, M. F. Goss, *J. Mater. Res.*, **21**, 1253 (1986).

[18] X. Turrillas, P. Barnes, D. Häusermann, *J. Mater. Chem.*, **8**, 163 (1993).

[19] D. A. Ward, E. I. Ko, *Chem. Mater.*, **5**, 956 (1993).

[20] G. K. Chuah, S. Jaenicke, *Appl. Catal. A*, **163**, 261 (1997).

[21] G. K. Chuah, S. Jaenicke, B. K. Pong, *J. Catal.*, **175**, 80 (1998).

[22] H.-L. Chang, P. Shady, W.-H. Shih, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **59**, 29 (2003).

[23] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, S. Tanaka, K. Oguma, K. Ogura, *J. Catal.*, **196**, 190 (2000).

[24] G. Aguila, S. Guerrero, F. Gracia, P. Araya, *Appl. Catal. A*, **305**, 219 (2006).

[25] B.-Q. Xu, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **17**, 1663 (1988).

[26] K. Tomishige, Y. Ikeda, T. Sakaihiro, K. Fujimoto, *J. Catal.*, **192**, 355 (2000).

[27] B. Bachiller-Baeza, I. Rodoriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Langmuir*, **14**, 3556 (1998).

[28] T. Yamaguchi, Y. Nakano, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **51**, 2482 (1978).

[29] A. Aboulayt, C. Binet, J.-C. Lavalley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 2913 (1995).

[30] M. Bensitel, V. Moravek, J. Lamotte, O. Saur, J.-C. Lavalley, *Spectrochimca*, **43A**, 1487 (1987).

[31] F. Ouyang, A. Nakayama, K. Tabada, E. Suzuki, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2012 (2000).

[32] W. Hertl, *Langmuir*, **5**, 96 (1989).

[33] K. Pokrovski, K. T. Jung, A. T. Bell, *Langmuir*, **17**, 4297 (2001).

[34] C. Morterra, L. Orio, *Mater. Chem. Phys.*, **24**, 247 (1990).

[35] D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S. J. Teichner, *Appl. Catal. A*, **112**, 219 (1994).

[36] T. Onishi, H. Abe, K. Maruya, K. Domen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 617 (1985).

[37] J. Kondo, Y. Sakata, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 397 (1990).

[38] K. Domen, J. Kondo, T. Onishi, *Catal. Lett.*, **12**, 127 (1992).

[39] J. Kondo, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 3021 (1990).

[40] J. Kondo, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 3665 (1990).

[41] R. J. Kokes, A. L. Dent, *Adv. Catal. Relat. Subj.*, **22**, 1 (1972).

[42] F. Audry, P. E. Hoggan, J. Saussey, J. C. Lavalley, H. Lauron-Pernot, A. M. Le Govic, *J. Catal.*, **168**, 471 (1997).

[43] H. Lauron-Pernot, F. Luck, J. M. Popa, *Appl. Catal.*, **78**, 213 (1991).
[44] M. A. Aramandía, V. Boráu, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Marinas, A. Porras, F. J. Urbano, *J. Catal.*, **183**, 240 (1999).
[45] T. Yamaguchi, H. Sasaki, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **2**, 1017 (1973).
[46] G. M. Pajonk, A. E. Tanany, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **47**. 167 (1992).
[47] I. Ferino, M. F. Casula, A. Corrias, M. G. Cutrufello, R. Monaci, G. Paschina, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 1847 (2000).
[48] M. G. Cutrufello, I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **140**, 175 (2001).
[49] T. Yamaguchi, J. W. Hightower, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4201 (1977).
[50] Y. Nakano, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Catal.*, **80**, 307 (1983).
[51] Y. Ikeda, T. Sakaihori, K. Fujimoto, *J. Catal.*, **192**, 355 (2000).
[52] B.-Q. Xu, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *Appl. Catal.*, **75**, 75 (1991).
[53] M. Fukui, Y. Urata, *Kouryo*, **215**, 107 (2002) (in Japanese).
[54] K. Takahashi, M. Shibagaki, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **65**, 262 (1992).
[55] H. Kuno, M. Shibagaki, K. Takahashi, H. Matsushita. *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **66**, 1699 (1993).
[56] S. H. Liu, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *J. Catal.*, **206**, 321 (2002).
[57] H. Kuno, M. Shibagaki, K. Takahashi, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **66**, 1305 (1993).
[58] K. Maruya, T. Komiya, M. Yashima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **101B**, 1401 (1996).
[59] N. Yamamoto, S. Sat, R. Takahashi, K. Inui, *J. Mol. Catal. A*, **243**, 52 (2006).
[60] K. Tanabe, T. Yamaguchi, *Catal. Today*, **20**, 185 (1994).

3.4 氧化钛

常压下氧化钛有三种稳定的晶型:金红石、锐钛矿和板钛矿,金红石和锐钛矿一般用作催化剂和载体。空气中约 1 073 K 或更高温度加热时,锐钛矿转变为金红石,金红石和锐钛矿氧化钛表面均显示酸性和碱性,可催化与酸性位和/或碱性位相关的反应。TiO_2的酸性与 ZrO_2和 CeO_2相比,顺序如下:$TiO_2>ZrO_2>CeO_2$,正如吸附探针分子的红外光谱实验所显示的。[1]碱性顺序则相反。[2]

3.4.1 制备

氧化钛通常从 $TiCl_4$或钛醇盐通过水解继而焙烧制备,采用 $Ti(SO_4)_2$或 $TiOSO_4$为原料会使制得的 TiO_2中含有 SO_4^{2-} 离子,即使沉淀充分洗涤。含有 SO_4^{2-} 的 TiO_2拥有高比表面和由 SO_4^{2-} 存在产生的表面强酸性位。

从 $TiCl_4$制备 TiO_2的一个例子如下。为避免溶液升温,62.5 mL $TiCl_4$逐滴加入 360 mL 冰水,然后加入 28%的氨水直至母液的 pH 变为 7.0 为止。沉淀用去离子水洗涤直至用 0.1 mol·L^{-1} $AgNO_3$水溶液检测不到 Cl^- 离子为止,在室温下干燥,然后在所需的高温下焙

烧。另一个例子是如上面描述的一样水解 $TiCl_4$ 水溶液，TiO_2 水溶液煮沸 7 h 形成沉淀，如上所述用去离子水洗涤沉淀。

从钛醇盐制备 TiO_2 的一个例子如下。四异丙氧基钛用 2-丙醇进行重结晶纯化，300 g 四异丙氧基钛溶于 300 g 2-丙醇，搅拌下将异丙醇溶液以 30 mL · min^{-1} 的速率加入 5 L 水中。沉淀用水倾析洗涤，393 K 干燥，然后在高温下焙烧。573 K 以下温度焙烧的晶体结构是无定形，在 623～773 K 温度范围内焙烧是锐钛矿，873 K 以上温度焙烧是金红石。

有报道提出了一些方法制备高比表面 TiO_2，所有方法都包含溶胶-凝胶过程，且使用钛醇盐为起始原料。其中一类方法不使用结构导向剂，另一类方法使用结构导向剂形成介孔结构，这里介绍前一类的两种方法和后一类的几个例子。

Tanaka 等不用任何模板分子，由稀的四丁氧基钛水溶液通过盐催化的溶胶-凝胶过程合成了微孔结构的氧化钛。[3,4]氮气中制备 10 mL 含 12.5 mmol 四丁氧基钛的丁醇溶液与 15 mL 含 12.5 mmol 乙酸铵和 12.5 mmol 水的另一个丁醇溶液。当两个丁醇溶液混合成 25 mL，溶胶-凝胶反应就开始了，反应温度于 298 K 保持 24 h，于 338 K 保持一星期，沉淀于 333 K 干燥，然后在 523～773 K 温度范围内焙烧 90 min。523，573，623，673，723 和 773 K 下焙烧的 TiO_2 的比表面分别为 270，310，310，63，4 和 3 $m^2 \cdot g^{-1}$。623 K 和以下温度焙烧的 TiO_2 是无定形，673 K 和以上温度焙烧的 TiO_2 是锐钛矿。

Liu 等用硝酸取代乙酸铵作为水解催化剂，通过相似的步骤制备了介孔氧化钛。[5]所制备的 TiO_2 的比表面为 470 $m^2 \cdot g^{-1}$，723 K 下焙烧后为 106 $m^2 \cdot g^{-1}$。

其他的制备方法采用活性炭。一定量颗粒大小为 100 目和比表面为 1 400 $m^2 \cdot g^{-1}$ 的活性炭悬浮于乙醇中，接着加入 $Ti(O^iPr)_4$。[6]一旦悬浮液变得均匀，加入相同体积的水，通过倒入氨水直至 pH 为 9 得到沉淀，沉淀于 383 K 干燥，723 K 下焙烧 3 h。制得 TiO_2 的比表面取决于活性炭含量和碳重量与总悬浮液之比，当 TiO_2 相对于活性炭是 20% 和碳重量与总悬浮液之比为 5/200 时，比表面为 117 $m^2 \cdot g^{-1}$，显著高于不添加活性炭制备的 TiO_2 样品（13 $m^2 \cdot g^{-1}$）。

对于介孔氧化钛，通常使用不同类型的结构导向剂（模板剂），选择的模板剂例子和所制得 TiO_2 的比表面总结在表 3.4.1 中。

表 3.4.1 选择的模板剂和所制得介孔 TiO_2 的比表面

模板剂	比表面/$m^2 \cdot g^{-1}$	预处理	文献
十六烷基三甲基氯化铵（$C_{16}TMA^+Cl^-$）	约 300	537 K 下焙烧	7
β-环糊精和尿素	约 250～300	373 K 下干燥	8
非离子表面活性剂（TX-100）	781	773 K 下焙烧	9
非离子嵌段共聚物（Pluronic P-123）	547	不焙烧	10
嵌段共聚物（$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$）	128	673 K 下焙烧	11
嵌段共聚物表面活性剂（$EO_{106}PO_{70}EO_{106}$）	135	653 K 下焙烧	12
十二烷胺	1 200		13

3.4.2 表征

用 IR 光谱研究了 CO_2在 TiO_2上的吸附状态，在 TiO_2上形成单齿碳酸盐、双齿碳酸盐和碳酸氢盐。碳酸盐的形成取决于 TiO_2的预处理条件，尤其是氧化和还原条件以及脱羟基条件。

Tanaka 和 White 观察到，室温下 CO_2吸附在用氧气预处理继而 673 K 抽空的氧化的锐钛矿上形成碳酸氢盐物种[14]，这是配位的 CO_2与表面上碱性 OH^-反应的结果。成对的碳酸氢盐物种缓慢反应形成双齿碳酸盐和水，室温抽空除去双齿碳酸盐、残留的碳酸氢盐和配位的 CO_2，留下一些吸附的水和重新形成的吸附的 OH^-。在还原的锐钛矿样品上，暴露于 CO_2中只产生少量配位的 CO_2，它们没有转化成任何种类碳酸盐的倾向，673 K 用 H_2还原减弱了表面碱性。Morterra 等报道了 TiO_2吸附 CO_2后基本相同的行为。[15]

Primet 等观察到 CO_2在 TiO_2上吸附形成碳酸氢盐物种，表明表面有碱性 OH 基团。[16]298 K 抽空后吸附的碳酸氢盐被清除，说明 OH 基团的碱性弱。

Ferretto 等观察到 CO_2吸附在金红石 TiO_2上除了形成双齿碳酸盐和碳酸氢盐，还形成了单齿碳酸盐[17]，单齿碳酸盐的形成表明存在碱性氧中心。Raupp 和 Dumesic 也观察到 CO_2吸附在由金属 Ti 箔通过氧化制备的 TiO_2上形成单齿碳酸盐[18]，其脱附能为 45 kJ·mol^{-1}。这个数值接近 Goepel 等报道的 CO_2在 TiO_2[110]面氧阴离子中心上的吸附热 63 kJ·mol^{-1}。[19]

CO_2吸附在还原的 TiO_2上形成双齿碳酸盐，它进一步转化成吸附的 CO 和 O，CO 脱附，而 O 保留在表面。[14,18]

3.4.3 催化性能

2-丙醇在 TiO_2上主要经脱水得到丙烯和经脱氢得到丙酮，脱水选择性随反应时间和原料中氧气的存在而变化。Haffad 等研究了 423～523 K 温度范围内 2-丙醇在 TiO_2上的分解，该 TiO_2由四异丙氧基钛经水解和 823 K 焙烧制备，是锐钛矿晶型。[20]起始产物是丙酮，但随后出现丙烯，后来变为主要产物，473 K 在反应时间 2～6 h 之间转化率约为 30%，丙烯选择性超过 95%。他们观察到在反应原料中有空气存在时转化率增加，丙酮选择性也增加到约 70%。他们认为氦气流中 TiO_2上的脱水涉及酸碱协同机理，酸性 OH 基团和碱性位(表面氧或 OH 基团的 O)一起参与反应。反应原料中有氧气存在时，脱水形成的丙烯与氧分子反应形成丙酮。



$$(CH_3)_2CHOH + 1/2O_2 \longrightarrow (CH_3)_2CO + H_2O \qquad (3.4.1)$$

Han 等观察到 2-丙醇原料中氧气存在对选择性影响的相同趋向。[21]没有氧气时丙烯是主要产物，而在 553 K 反应温度有氧气时丙酮是主要产物。

乙醛缩合制巴豆醛在金红石 TiO_2上比在锐钛矿 TiO_2上进行得快[22]，313 K 时反应只在金红石上进行，而锐钛矿在这个温度是惰性的，373 K 时反应在金红石和锐钛矿上进行的速率几乎一样。乙醛通过羰基氧原子吸附在 TiO_2表面，TiO_2上的 OH 基团不参与乙醛吸附。

Gandhe 和 Fernandes 用尿素制备纯金红石结构的 TiO_2，比较了它和市售 TiO_2以及

不用尿素制备的含有相当多锐钛矿结构的 TiO_2 对苯酚和甲醇的烷基化活性。[23]纯金红石具有更高的活性和邻位选择性。753 K 反应，40%转化率时观察到 100%的邻位选择性，而对于不用尿素制备的 TiO_2，邻位选择性约为 80%。高选择性归因于纯金红石 TiO_2 存在独特的弱碱位。

473 K 时 1-丁烯异构化在 TiO_2 上进行[24]，其活性和反应机理随真空中预处理温度而变化。随着预处理温度升高，在 473 K 开始出现活性，之后活性随预处理温度增加，至 673 K达到最大值，高于 673 K 活性随预处理温度下降，但产物 2-丁烯的顺/反之比增加。随着预处理温度升高，Ti^{3+} 量也增加，归属于 Ti^{3+} 的 ESR 信号强度与顺/反比呈相同的变化趋势。1-丁烯 d_0/d_8 共异构化的示踪研究表明，673 K 以下温度预处理的 TiO_2 上分子间 H(或 D)转移参与异构化反应，而 673 K 以上温度预处理的 TiO_2 上分子内 H(或 D)转移参与反应。[25]673 K 以下温度预处理的 TiO_2 上主要发生酸催化的异构化，而 673 K 以上温度预处理的 TiO_2 上优先发生碱催化的异构化。经 673 K 以上温度预处理的 TiO_2 有一定程度的还原，碱性位通过还原产生，可能是与 Ti^{3+} 相邻的氧化物离子起碱性位作用，从 1-丁烯抽取一个 H^+ 形成烯丙基负碳离子。

葡萄糖经脱水形成 1,6-葡萄糖酐，然后异构化成果糖，进一步脱水生成 5-羟甲基-2-糠醛。[26]在 473 K 和加压热水的反应条件下，锐钛矿 TiO_2 催化异构化和脱水反应形成所有产物，而金红石 TiO_2 对这些反应是惰性的。参考 ZrO_2 上获得的结果，即其只促进异构化，可以认为锐钛矿 TiO_2 通过碱性位促进异构化，通过酸性位促进脱水。

参考文献

[1] G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 723 (1999).

[2] D. Haffad, A. Chambellan, J. C. Lavalley, *J. Mol. Catal. A*, **168**, 153 (2001).

[3] K. Tanaka, Y. Murakami, T. Imai, T. Matsumoto, S. Furuno, W. Sugimoto, Y. Takasu, *Chem. Lett.*, **30**, 1280 (2001).

[4] T. Matsumoto, Y. Murakami, Y. Takasu, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1916 (2000).

[5] C. Liu, L. Fu, J. Economy, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1187 (2004).

[6] G. Colon, M. C. Hidalgo, J. A. Navio, *Catal. Today*, **76**, 91 (2002).

[7] D. T. On, *Langmuir*, **15**, 8561 (1999).

[8] J.-Y. Zheng, J.-B. Pang, K.-Y. Qiu, Y. Wei, *J. Mater. Chem.*, **11**, 3367 (2001).

[9] P. Kluson, P. Kacer, T. Cajthaml, M. Kalaji, *J. Mater. Chem.*, **11**, 644 (2001).

[10] G. Calleja, D. P. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro, A. Garcia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2485 (2004).

[11] J. C. Yu, L. Zhang, J. Yu, *Chem. Mater.*, **14**, 4647 (2002).

[12] H. Luo, C. Wang, Y. Yan, *Chem. Mater.*, **15**, 3841 (2003).

[13] H. Yoshitake, T. Sugihara, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **14**, 1023 (2002).

[14] K. Tanaka, J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4708 (1982).

[15] C. Morterra, A. Chiorino, F. Boccuzzi, *Z. Phys. Chem.*, **124**, 211 (1981).

[16] M. Primet, P. Pichat, M.-V. Mathieu, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1221 (1971).

[17] L. Ferretto, A. Glisenti, *Chem. Mater.*, **15**, 1181 (2003).

[18] G. B. Raupp, J. M. Dumesic, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5240 (1985).

[19] W. Goepel, G. Rocker, R. Feierabend, *Phys. Rev. B*, **28**, 3427 (2983).
[20] D. Haffad, A. Chambellan, J. C. Lavalley, *J. Mol. Catal. A*, **168**, 153 (2001).
[21] C. Han, B. Liu, H. Zhang, J. Shen, *Acta Physico-Chimica Sinica*, **22**, 993 (2006).
[22] J. E. Rekoske, M. A. Barteau, *Langmuir*, **15**, 2061 (1999).
[23] A. R. Gandhe, J. B. Fernandes, *Catal. Commun.*, **5**, 89 (2004).
[24] H. Hattori, M. Ito, K. Tanabe, *J. Catal.*, **38**, 172 (1975).
[25] H. Hattori, M. Ito, K. Tanabe, *J. Catal.*, **41**, 46 (1976).
[26] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, R. Nishimura, H. Inomata, *Appl. Catal. A*, **295**, 150 (2005).

3.5 氧化锌

氧化锌被视为是两性的，实验已表明同时存在酸性和碱性。作为催化剂，ZnO 通过碱催化促进反应，虽然酸性位也参与了反应。

3.5.1 制备

氧化锌通常由氢氧化物沉淀制备[1]，353 K 时向硝酸锌水溶液中加入氨水直至沉淀完全，沉淀经过滤、用水洗涤和干燥后，在空气中 673～773 K 温度范围内焙烧。有报道称，对于合成甲醇的催化活性随沉淀剂而变化，用碳酸钠制备的催化剂比用氨水制备的催化剂表现出更高的活性。[2]

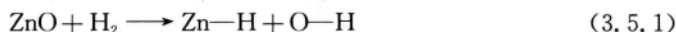
氧化锌也可以通过金属锌燃烧制备。许多催化研究采用由新泽西锌公司(New Jersey Zinc Co.)提供的商品 ZnO (Kadox - 25)，它是通过金属锌燃烧制备的。

3.5.2 表征

ZnO 的 NH_3吸附 IR 光谱表明存在 Lewis 酸性。[3]当在 573～773 K 温度范围内焙烧时出现 $H_0<3.3$ 的酸强度[4]，Nagao 等测定 NH_3吸附热为约 100 kJ · mol^{-1}[5]，Yasumoto 报道 NH_3吸附热为 60～80 kJ · mol^{-1}。[6]

CO_2吸附 IR 光谱表明形成碳酸盐。[7] Yasumoto 测定吸附热为 60～120 kJ · mol^{-1}[6]，而 Nagao 等的结果为约 80 kJ · mol^{-1}。[5]文献报道了以吸附不同 pK_a值探针分子的 IR 研究碱性。[8]丙烯($pK_a=35$)能解离，而 NH_3($pK_a=36$)不解离，ZnO 的碱性被认为小于 $H_-=36$。

H_2在 ZnO 上吸附有两种类型：室温下 IR 光谱上可观察到的可逆吸附和不出现 IR 谱带的不可逆吸附。[9,10] H_2的 IR 光谱在 3 489 和 1 709 cm^{-1}出现两个强谱带，这些谱带首先由 Eischens 等报道[11]，分别归属为 OH 和 ZnH 物种。H_2以异裂方式吸附在高极性的活性位上。



$$ZnO + H_2 \longrightarrow Zn—H + O—H \quad (3.5.1)$$

与氧结合的氢具有质子性质，与锌结合的氢具有氢负离子性质。

Griffin 和 Yates 基于覆盖度引起的 OH 和 ZnH 谱带频率移动，提出 H_2吸附在富 Zn 的 ZnO [0001]表面。[12]

丙烯吸附在 ZnO 上形成烯丙基和羟基物种。[13] 图 3. 5. 1 给出了化学吸附的 $CH_3—CH═CD_2$和 $CD_3—CH═CH_2$在 C—H 变形区的 IR 图谱，由这两个化合物形成的物种的光谱在实验误差范围内是相同的，这充分说明丙烯吸附形成对称的烯丙基物种。



$$CD_3—CH═CH_2 \xrightarrow{-D} CD_2\text{═}CH\text{═}CH_2 \xleftarrow{-H} CH_3—CH═CD_2 \qquad (3.5.2)$$

吸附 $CH_3—CH═CD_2$和 $CD_3—CH═CH_2$后分别出现了 O—H 和 O—D 伸缩振动，这可能是由于 ZnO 上的碱性 O 从丙烯抽取一个 H^+（或 D^+）形成了烯丙基负离子。

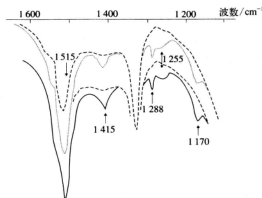


图 3. 5. 1 氧化锌上化学吸附丙烯($CD_3—CH═CH_2$和 $CH_3—CH═CD_2$)的 IR 光谱

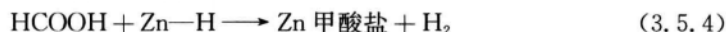
虚线：化学吸附的 $CD_3—CH═CH_2$；实线：化学吸附的 $CH_3—CH═CD_2$。
引自 A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6709 (1970), Fig. 7。

3.5.3 催化性能

甲酸在 ZnO 上分解为 CO_2和 H_2，表明 ZnO 是固体碱催化剂。甲酸分解的 IR 研究证明反应经由甲酸盐物种进行。[14]



$$\text{Zn 甲酸盐} \longrightarrow Zn—H + CO_2 \qquad (3.5.3)$$



$$HCOOH + Zn—H \longrightarrow \text{Zn 甲酸盐} + H_2 \qquad (3.5.4)$$

483 K 时 2 -丙醇在 ZnO 上只进行脱氢生成丙酮，表明 ZnO 有碱性。[15] Berlowitz 和 Kung 测定了 2 -丙醇在 ZnO 单晶上的脱氢，报道 Zn 极性[0001]表面上的反应速率最大，比 O 极性[000$\bar{1}$]表面高 3～5 倍。[16] Vohs 和 Barteau 报道了基本相同的结论，即 2 -丙醇在 Zn 极性[0001]表面上主要经由醇盐中间体分解为丙酮。[17] 在 O 极性表面，2 -丙醇仅以分子形式吸附，300 K 以下温度抽空可脱附。

453 K 时 2 -甲基- 3 -丁炔- 2 -醇(MBOH)的诊断反应在 ZnO 上进行，产生 1 比 1 的丙酮和乙炔，表明碱催化反应在起作用。[15]

室温下1-丁烯在ZnO上经双键异构化形成顺-2-丁烯和反-2-丁烯，初始的顺/反比为13。[18,19]高顺-2-丁烯选择性表明异构化反应经由烯丙基负碳离子进行，后者由碱性位抽取一个H^+形成。顺-2-丁烯也异构化成1-丁烯和反-2-丁烯，初始的1-/反之比为1，顺-2-丁烯和丙烯吸附IR研究表明反应中间体是烯丙基物种。既然初始的1-/反之比为1，可以认为发生了直接顺-反异构化。

293 K时顺-1,3-戊二烯在ZnO上经顺反异构化生成反-1,3-戊二烯，没有发生双键异构化形成1,4-戊二烯。[20]1,3-戊二烯比1-丁烯和1-戊烯的反应性高，1,3-戊二烯顺反异构化最可能的中间体是烯丙基负碳离子，它由1,3-戊二烯中的甲基抽取一个H^+形成。烯丙基负碳离子的电子离域延伸到末端双键，使中间体更稳定，导致1,3-戊二烯的反应性高于1-丁烯。

Imizu等报道ZnO用烷基硅烷基化修饰提高了其对1-丁烯、1-戊烯和1,3-戊二烯异构化的活性。[20]特别是用三乙基硅烷修饰后1,3-戊二烯异构化活性提高了89倍，这归因于防止反应物不可逆吸附，避免活性位中毒。

参考文献

[1] J. R. Huffman, B. F. Dodge, *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 1056 (1929).
[2] M. C. Molstad, B. F. Dodge, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 134 (1935).
[3] M. C. Kung, H. H. Kung, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **27**, 425 (1985).
[4] K. Tanabe, C. Ishiya, I. Matsuzaki, I. Ichikawa, H. Hattori, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **45**, 49 (1972).
[5] M. Nagao, M. Kiriki, H. Muraishi, T. Morimoto, *J. Phys. Chem.*, **82**, 2561 (1976).
[6] I. Yasumoto, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4041 (1984).
[7] D. G. Rethwish, J. A. Dumesic, *Langmuir*, **2**, 73 (1986).
[8] R. J. Kokes, *Intra-Science Chem. Rep.*, **6**, 77 (1972).
[9] R. J. Kokes, A. L. Dent, *Adv. Catal. Relat. Subj.*, **22**, 1 (1972).
[10] R. J. Kokes, A. L. Dent, C. C. Chang, L. T. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4429 (1072).
[11] R. P. Eischens, W. A. Pliskin, M. J. D. Low, *J. Catal.*, **1**, 180 (1962).
[12] G. L. Griffin, J. T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.*, **77**, 3744 (1982).
[13] A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6709 (1970).
[14] Y. Noto, K. Fukuda, T. Onishi, K. Tamaru, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 3081 (1967).
[15] C. Lahousse, J. Bachelier, J. C. Lavalley, *J. Mol. Catal.*, **87**, 329 (1994).
[16] P. Berlowitz, H. H. Kung, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3532 (1986).
[17] J. M. Vohs, M. A. Barteau, *J. Phys. Chem.*, **95**, 297 (1991).
[18] C. C. Chang, W. C. Conner, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1957 (1973).
[19] A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **75**, 487 (1971).
[20] Y. Imizu, T. Narita, Y. Fujito, H. Yamada, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 2429 (2000).

3.6 氧化铝

氧化铝(Al_2O_3)既用作各种反应的催化剂，又作为金属和金属氧化物的载体使用。醇

脱水制烯烃是 Al_2O_3 用作催化剂的代表性反应。CH_4 与 D_2 的 H－D 交换是 Al_2O_3 独特的反应，该反应甚至在室温下就能进行。Al_2O_3 因其优良的机械强度以及与金属和金属氧化物的强相互作用使负载的化合物高分散而广泛用作工业催化剂的载体。至于氧化铝的表面性质，通常认为是酸性而不是碱性，但是氧化铝的碱性位参与催化反应是不可避免的。

3.6.1　氧化铝的结构和制备

氧化铝由氢氧化物（$Al(OH)_3$）和氧化氢氧化物（AlO(OH)）经高温脱水制备。Al 的氢氧化物、氧化氢氧化物和氧化物以 α 和 γ 形式存在，这些 Al 化合物通常以矿物名称称呼。[1]

化学式	形式	矿物名称	形式	矿物名称
$Al(OH)_3$	α	拜耳石	γ	三水铝石，银星石，诺三水铝石
AlO(OH)	α	水铝石	γ	勃姆石
Al_2O_3	α	刚玉	γ	—

Al_2O_3 具有不同的晶相，取决于前驱体和热处理条件。氧化铝最稳定的晶体形式是 α－Al_2O_3，1 470 K 以上温度加热前驱体形成 α－Al_2O_3。在较低温度形成的各种晶相统称为 γ－Al_2O_3。在不同的研究中大部分希腊字母被用来命名不同晶相氧化铝，如 χ，δ，ε，γ，η，κ，θ 和 ρ，这些相代表 Al 原子在 O 原子立方密堆积中的不同有序度，描述为缺陷尖晶石结构，因为只有 2/3 和 1/3 金属原子任意分布在该结构的 16 个八面体和 8 个四面体位置。这些过渡型氧化铝中，γ－和 η－Al_2O_3 是重要的催化剂，主要因为它们有高比表面。

研究人员提出的不同过渡型氧化铝的形成途径有一些差异，以下是基于 X 射线和 DTA 研究结果提出的典型途径（见图 3.6.1）。[2]

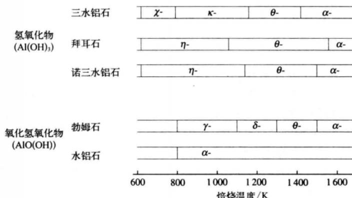


图 3.6.1　不同过渡型氧化铝的形成途径

A. *传统方法制备* η－Al_2O_3

Kul'ko 等报道了一种通过拜耳石制备 η－Al_2O_3 的方法，如下所述。[3] 在 295±2 K 和恒定 pH 为 10.0±0.2 下用浓氨水沉淀 $Al(NO_3)_3$ 水溶液，然后室温下老化悬浮液 10 天，

过滤沉淀，并用蒸馏水洗涤直至滤液中检测不到 NO_3^- 为止，滤饼于 383 K 干燥一天，得到的材料是拜耳石，含有 2.99 mol H_2O/(mol Al_2O_3)，该数值接近理论值 3.0 mol H_2O/(mol Al_2O_3)。拜耳石于空气中 873 K 或 1 073 K 焙烧 4 h 得到 $\eta-Al_2O_3$，这样得到的 $\eta-Al_2O_3$在 1 173～1 273 K 温度范围内热处理逐渐转变为 $\theta-Al_2O_3$，然后在约 1 573 K 以上温度热处理转变为 $\alpha-Al_2O_3$。873 K 焙烧得到的 $\eta-Al_2O_3$和 1 173 K 焙烧得到的 $\theta-Al_2O_3$，其比表面分别为 280 和 110 $m^2 \cdot g^{-1}$。

MacIver 等报道了制备 $\eta-Al_2O_3$和 $\gamma-Al_2O_3$的其他方法。[4]

B. pH 摆动法

Ono 等报道用 pH 摆动法控制氧化铝的孔结构。[5]硝酸铝溶于 373 K 的水中，接着加入铝酸钠形成分散于水中的水合氧化铝颗粒。向水悬浮液中交替加入硝酸铝和铝酸钠，悬浮液的 pH 交替变化。加入硝酸铝时 pH 较低，水合氧化铝的细颗粒溶解，大颗粒保留下来。pH 摆动导致形成控制良好的水合氧化铝颗粒。最后，过滤氧化铝溶胶，用水洗涤和干燥，形成水合氧化铝凝胶，凝胶于 773 K 焙烧形成具有窄孔径分布的 $\gamma-Al_2O_3$，孔径随 pH 摆动范围和摆动次数而变化。[6]

C. 溶胶-凝胶法制备氧化铝

Wang 等报道了用溶胶-凝胶法制备氧化铝。[7] 25.7 mL 仲丁氧基铝溶于给定量的丁醇，溶液中加入 1 g 草酸作为水解催化剂，溶液 pH 保持在 5，然后将 15 mL 水缓慢加入溶液，接着连续搅拌下在 343 K 回流 3 h 直至形成凝胶，凝胶于 343 K 干燥。673，873 或 1 073 K 焙烧的 Al_2O_3其比表面分别为 504.7，346.8 和 172.9 $m^2 \cdot g^{-1}$。673 K 焙烧的 Al_2O_3由勃姆石和 $\gamma-Al_2O_3$组成，873 K 和 1 073 K 焙烧的 Al_2O_3样品由 γ-和 $\theta-Al_2O_3$组成，873 K 焙烧的样品其 $\theta-Al_2O_3$的相对组成高于 1 073 K 焙烧的样品。

D. 介孔氧化铝

Vaudry 等制备了介孔氧化铝。[8] 10.3 g 去离子水溶于 275 g 1-丙醇，用它水解 43.8 g 仲丁氧基铝得到氢氧化铝悬浮液，搅拌 60 min 后加入 10.8 g 月桂酸，混合物于室温老化 24 h，然后静态条件下于 383 K 加热 2 天。固体过滤，用乙醇洗涤和室温干燥，空气中 703 K 焙烧 2 h 得到介孔氧化铝，其孔大小为 2.1 nm，比表面为 710 $m^2 \cdot g^{-1}$。

Vaudry 等人之后有许多文章报道，Marquez-Alvarez 等对它们进行了综述。[9]介孔氧化铝的合成方法是基于阴离子表面活性剂如十二烷基硫酸盐、阳离子表面活性剂如烷基三甲铵和非离子表面活性剂如二嵌段或三嵌段共聚物的溶胶-凝胶过程。

3.6.2 氧化铝的表面性质

氧化铝的表面性质主要用表面 OH 基团和吸附探针分子的 IR 进行了研究。

A. 表面 OH 基团的 IR

过渡型氧化铝的表面羟基用 IR 进行了研究，O—H 谱带的准确归属是一个讨论的

话题。[10]

Peri 观察到五个明显的 O—H 伸缩振动谱带：三个主要的 OH 谱带（3 800，3 744 和 3 700 cm^{-1}）和两个较弱的谱带（3 780 和 3 733 cm^{-1}）[11,12]，这些谱带的相对强度随抽空温度而变化。Peri 提出了 Al_2O_3的表面模型，假定一个立方密堆积氧化物晶格的（100）面上铝离子位于氧化物离子之间的所有间隙。基于该模型，他将五个谱带归属为不同环境的孤立羟基，即每个羟基在表面上有不同数目的最邻近氧化物离子，而 3 800，3 780，3 744，3 733 和3 700 cm^{-1}的谱带分别归属为最邻近的氧化物离子为 4，3，2，1 和 0 的 OH 基团。Peri 模型的局限性在于假定（100）晶面是氧化铝晶体唯一可能的终止面，这样只有八面体配位的 Al 原子（Al^{VI}）存在于最表层。

Tsyganenko 和 Filimonov 测定了大量金属氧化物包括氧化铝的 ν_{OH}振动，并根据晶体结构进行分组。[13,14]考虑到晶体最可能的终止面和 OH 基团在这些终止面上的几何构型，他们断定最邻近氧化物离子数目对 OH 物种的频率影响甚微，而决定因素是与 OH 基团连接的晶格金属原子数目。存在 I，II 和 III 型三类 OH 基团，其配位数不同，分别为 1，2 和 3（见图 3. 6. 2）。他们也提出每个谱带的进一步分裂是由铝原子的配位数不同引起的。

Knözinger and Ratnasamy[15]	Tsyganenko and Filimonov[13,14]	Busca et al.[16,17]	Digne et al.[18,19]
H–O–Al^{VI} 3785~3800 (111),(110),(100)	H–O–Al 3800	H–O–Al^{IV} 3790	H–O–Al^{IV} 3785~3800 (110)
H–O–Al^{IV} 3760~3780 (111),(110)		H–O–Al^{IV}(–O–□) 3770	H–O–Al^{VI} 3760~3780 (100)
H–O(Al^{VI})(Al^{IV}) 3740~3745 (111),(110)	H–O(Al)(Al) 3740	H–O–Al^{VI} 3740	H–O(Al^{VI})(Al^{VI})(Al^{VI}) 3745~3740 (111)
H–O(Al^{IV})(Al^{VI}) 3730~3735			H–O–Al^{V} 3730~3735 (110)
H–O(Al^{VI})(Al^{VI})(Al^{VI}) 3700~3710	H–O(Al)(Al)(Al) 3700	H–O(Al)(Al) 3680	H–O(Al^{VI})(Al^{VI}) 3690~3710 (110)
		H–O(Al)(Al)(Al) 3580	H–O(Al)(Al)(Al) 3590~3650 (110)

图 3. 6. 2　研究者们提出的 OH 基团类型和 IR 吸收频率（cm^{-1}）

Knözinger 和 Ratnasamy 对过渡型氧化铝表面提出了非常详细的模型。[15]模型的基本假设为：① 氧化铝晶体沿着（111），（110）和（100）晶面终止；② OH 物种的频率受其净电荷影响。净电荷取决于 OH 基团和 Al 阳离子的配位数。基于这些考虑，他们忽略 OH 基团对 Al 相对方位的可能差别，在 3 个晶面和 9 个可能的 OH 构型内挑选出 5 个构型，如图 3. 6. 2 所示。

Busca 等修正了 Knözinger 和 Ratnasamy 的模型，他们除了考虑常规的表面终止，还考虑到阳离子空位，对各种 OH 物种重新进行归属，如图 3.6.2 所示。[16,17]

Digne 等基于 DFT（密度泛函理论）计算对 $\gamma-Al_2O_3$体相模型的(110)，(100)和(111)面上的 OH 基团振动进行了分析。[18,19] 他们通过 DFT 计算也构造了勃姆石脱水得到 $\gamma-Al_2O_3$的模型。结果表明最稳定的结构是含有 25%四配位 Al 原子的非尖晶石，这不是传统的有缺陷的尖晶石结构。[20] 他们计算了 12 种不同 OH 基团的振动频率，挑选出来的 OH 基团和它们的频率包含在图 3.6.2 中。

虽然所有研究者对 O—H 振动峰的归属不总是相同，但他们一致认为除了一些例外，给出较高频率谱带的 OH 基团碱性强于其他 OH 基团。Peri 提出在 3 800 cm^{-1}给出 IR 带的 OH 基团电子密度最大，因为它被 4 个 O 原子包围，因而碱性最强。Knözinger 和 Ratnasamy 认为 3 785 cm^{-1}的 OH 基团其净电荷最负，因此碱强度最高。此外，在最高频率 3 785 和 3 775 cm^{-1}的两个峰几乎完全不受 CO 影响，而吸附 CO 后，在较低频率 3 725，3 715 和 3 695 cm^{-1}的 3 个谱带则完全消失。CO 和酸性 OH 基团相作用。两个较高频率的 OH 基团具有与 F^- 和钼酸根阴离子进行阴离子交换的能力，体现了它们的强亲核性，也支持了它们有强碱性。Digne 等对引入 HCl 进行计算，发现 Cl 取代给出较高频率峰的 OH 基团在能量上是有利的。[18] 事实上 Vigué 等观察到经氯化后 3 787，3 778 和 3 722 cm^{-1}的峰消失，而 3 675 和 3 596 cm^{-1}的峰保留。[21]

Morterra 等指出第二高频率的 OH 基团其反应性高于最高频率的 OH 基团。[10] 他们假定较高反应活性是由于 OH 物种与探针分子有较高的可接近性和该 OH 基团有可能存在于表面特别暴露的区域。

B. CO_2吸附的 IR

吸附 CO_2的 IR 研究揭示了碱性 OH 基团和碱性氧化物离子的存在。正如 2.4.1 节所描述的，CO_2在 Al_2O_3上吸附导致形成数种表面物种，如线形 CO_2、桥式碳酸盐、双齿碳酸盐、单齿碳酸盐和碳酸氢盐。[22~25] 各个作者报道的 CO_2吸附光谱有很大不同，主要是由于 Al_2O_3的脱水程度引起的。氧化铝晶相对光谱影响不大。[26]

低于约 673 K 温度热处理，Al_2O_3表面充满 OH 基团，吸附 CO_2主要导致形成碳酸氢盐物种和少量线形 CO_2。高于约 673 K 温度热处理，氧化物离子、暴露的 Al 离子和 OH 基团同时存在，CO_2吸附在高温热处理的氧化铝上导致形成双齿碳酸盐、单齿碳酸盐、桥式碳酸盐、线形 CO_2和碳酸氢盐。双齿碳酸盐和桥式碳酸盐的形成需要表面上同时存在暴露的 Al 离子和配位不饱和的 O 离子（O_{CUS}），线形 CO_2的形成需要配位不饱和的四配位 Al 原子（Al_{CUS}^{IV}）或八面体配位 Al 原子（Al_{CUS}^{VI}），单齿碳酸盐的形成只需要氧化物离子。因此，除了线形 CO_2的形成，不同配位态的表面氧化物离子参与了碳酸盐物种的形成，在所有情况下这些氧化物离子亲核进攻 CO_2中的 C，因此对 CO_2起碱的作用。

线形 CO_2在 2 347，2 370 和 2 407 cm^{-1} 显示三个谱带，Morterra 等测定了峰强度对 CO_2压强、CO 共存和样品热处理温度的依赖关系。[23] 他们将 2 347 cm^{-1} 谱带归属为与 Al^{VI}上的配位空位相作用的 CO_2，2 370 和 2 407 cm^{-1} 两个谱带归属为与 Al^{IV}上的配位空

位相作用的 CO_2。他们的归属和 Peri 相一致，后者将 2 370 cm^{-1}谱带归属为通过离子四极相互作用被拉紧的 Al—O—Al 键（α 中心）所留住的 CO_2（如果 Peri 的 α 中心是 Al^{IV}）。此外，他们观察到形成强结合线形 CO_2的中心与形成桥式碳酸盐的中心之间的联系，正如 Peri 提出的，2 370 cm^{-1} 和 1 870 cm^{-1} 谱带通过线形 CO_2 和桥式碳酸盐之间的平衡相关联。

CO_2吸附在 973 K 以上温度热处理的 Al_2O_3上不形成碳酸氢盐物种[23~27]，虽然 Peri 观察到 1 073 K 抽空的 Al_2O_3上形成碳酸氢盐。吸附 CO_2后，碳酸氢盐的形成伴随 3 770～3 780 cm^{-1} OH 带的减弱，该谱带在 773 K 热处理的 Al_2O_3上频率最高。[23]碳酸氢盐甚至在 293 K 抽空的羟基化 Al_2O_3上就形成。

Baltrusaitis 等根据与同位素标记联合的 IR 和量子化学计算提出了羟基化 γ - Al_2O_3 上碳酸氢盐的形成机理[28]，示于方程 2.4.2。

在单齿、双齿和桥式碳酸盐中，单齿碳酸盐的吸附最强[23]，这是由于单齿碳酸盐在特别碱性的 O_{CUS}离子上形成。

3.6.3　催化性能

Al_2O_3催化的反应包括醇脱水、烯烃异构化、D_2 与 CH_4 或烯烃之间的 H - D 交换、CH_4 - CD_4 以及烯烃之间的 H - D 交换和 H_2/D_2 平衡化反应，Al_2O_3上不同的表面中心以不同方式参与反应。对于 2 -甲基- 3 -丁炔- 2 -醇（MBOH）的诊断反应，氧化铝给出脱水产物 3 -甲基- 3 -丁烯- 2 -酮（MIPK），表明其具有两性性质。

A. *醇脱水*

氧化铝催化醇的分子内脱水形成烯烃和分子间脱水形成醚，形成烯烃和形成醚的选择性主要由反应温度和醇的结构决定。高温有利于形成烯烃，而低温有利于形成醚。没有 β - H 原子的醇（如苯甲醇）只产生醚。随着醇链长和链支化增加，形成醚的倾向减小。叔醇（如叔丁醇）只形成烯烃。因此，对烯烃和醚的形成来说，反应机理和参与反应的表面中心是不同的，碱性位（O^{2-} 离子）参与两种脱水。

Al_2O_3上醇的分子内脱水经由 E2 机理进行，OH 基团和醇的 β - H 消除协同进行，并不形成离子中间体。表面 OH 基团和碱性位（O^{2-} 离子）均参与反应，Lewis 酸性位（配位不饱和的 Al^{3+} 离子）不参与反应，这是基于改变吡啶预吸附量对叔丁醇和异丁醇脱水的中毒实验得出的结论。在 Lewis 酸性位上预吸附吡啶没有阻抑醇脱水，而另一方面在碱性位上预吸附 TCNE 则严重抑制脱水。[29]合适排列和构型的氧化物离子和 OH 基团似乎是形成烯烃的活性位。

Knözinger 提出如下的醇活化机理。[30,31]假定活化是由吸附的醇分子和表面之间的质子波动引发的，这可能引起分子的极化。醇分子本身被认为具有一些相对于表面的振动和转动自由度，当醇分子处于反叠构象时，β - H 有可能接近碱性 O^{2-} 离子。速率决定步骤是 Al_2O_3上的碱性位（O^{2-}）抽取与 β - C 相连的 H，这是从与 β - C 相连的 H 被 D 取代时观察到的初级同位素效应推测出来的。[31]醇分子内脱水机理示于图 3.6.3。[32]

三类中心参与了醇分子间脱水生成醚，即 Al—O 中心对和 OH 基团。和分子内脱水

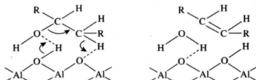


图 3.6.3 醇分子内脱水

不同，分子间脱水被吡啶严重中毒，表明 Lewis 酸性位(Al^{3+})参与反应。TCNE 也阻抑醚的形成，表明碱性位也参与反应。随着醇链长减短，Al_2O_3上形成醇化物的倾向增加，形成醚的倾向也增加，表明在 Al—O 中心对上形成的醇化物是反应中间体。与中间体反应的第二个分子被认为是与表面 OH 基团形成氢键的醇分子。

B. 烯烃异构化

高于室温时丁烯在 Al_2O_3上可发生双键和顺-反异构化。Hightower 等研究了 300 K 时 1-丁烯 d_0/d_8和顺-2-丁烯 d_0/d_8在氧化铝上的异构化，结果显示顺-反异构化主要涉及分子内 H(或 D)转移，但关于双键移位不能得出结论。d_0丁烯异构体的反应活性高于 d_8异构体，对所有异构化反应都观察到明确的同位素效应。300 K 时 1-丁烯异构化产生的顺-/反-2-丁烯比值是 6.25，在顺-2-丁烯的异构化反应中 1-丁烯与反-2-丁烯的比值是 0.22。双键移位慢于顺-反异构化，这对碱催化的顺-2-丁烯异构化是不典型的，正如他们指出的，反应可能经由不同的途径进行。[33]

不管活性位和反应机理是什么，有一点已经清楚地确定：氧化铝上所有异构化反应的速率决定步骤均涉及 C—H 键断裂。对于双键移位反应的主要路径，为了解释 1-丁烯异构化反应中高的顺/反比，Gerberich 和 Hall 提出一个环状中间体，它以顺式构型悬垂在表面氧化物离子上。[34]虽然 Gerberich 和 Hall 没有说明反应中间体是负碳离子，似乎可以合理地假定 1-丁烯的双键移位经由碱性位(O^{2-})抽取一个烯丙基 H^+形成烯丙基负碳离子中间体进行，该中间体然后接受从末端 C 上抽取的 H^+形成顺-2-丁烯。

Peri 观察到 1-丁烯异构化被 NH_3中毒。[35]他也用 IR 光谱测定了氧化铝上吸附的氨。氨吸附以几种形式出现。以 NH_2^- 和羟基离子形式吸附氨的某些中心对丁烯异构化似乎是必需的，它们是"酸-碱"或"离子对"中心。他提出反应通过瞬时形成的负碳离子发生。

Gati 和 Knözinger 报道了取代烯烃在 Al_2O_3上的异构化。[36]基于取代烯烃的反应性和产物分布，他们提出了类负碳离子的异构化反应中间体。

Corado 等对 353 K 时 2,3-二甲基-1-丁烯的双键异构化提出了两种活性中心。[37]催化剂在反应中失活，异构化中的氢转移在失活过程中从主要是分子内转变为分子间。第一种活性中心主要存在于新鲜催化剂上，但反应中它们因自身中毒而阻塞。第二种活性中心与稳定活性有关。他们指出第二种活性中心由碱性氧离子、没有完全配位的 Al 离子和羟基基团构成，提出环状的类烯丙基负碳离子是分子间异构化反应中间体。

虽然 Al_2O_3上的碱性位似乎对烯烃异构化有贡献，但 CO_2没有中毒该反应，而 CO_2严重中毒 H-D 交换反应，如 C_4H_8-D_2和 C_6H_6-C_6D_6的交换。[38,39]CO_2对异构化和交换反应

的中毒效应不同，表明两种反应独立发生，虽然这些活性中心的准确结构尚不清楚。

C. H－D交换

氧化铝对CH_4与D_2，CD_4和OD基团的H－D交换显示出特别高的活性。Larson和Hall报道室温下CH_4和CD_4的同位素交换反应速率是可观的，活化能为23.8 kJ·mol^{-1}。[40] CD_4－H_2的H－D交换与CD_4－CH_4的平衡化反应速率大致相同，H_2－D_2的平衡化反应要快得多(实际上在195 K就即刻发生)，CH_4和D_2混合的反应速率比CD_4和H_2混合快约1.8倍。CD_4与CH_4混合的速率决定步骤被认为是C—D键断裂。

氧化铝对D_2与烯烃和环烯烃的交换也具有活性，在373 K以下温度只有那些初始是乙烯基或通过烯烃异构化变为乙烯基的H原子才能进行交换。当亚甲基环戊烷异构化成1－甲基环戊烯，10个H原子中只有6个与D_2发生交换，3－甲基环戊烯不发生异构化，只有2个H原子发生交换。[41,42] 室温下苯的氢原子也与D_2在氧化铝上交换。[39] 利用氧化铝对与D_2的交换具有高活性但不发生大量的加氢，Larson等在300～483 K温度范围内制备了全氘代的烯烃和环丙烷。[43]

所有H－D交换反应都能被CO_2中毒，这与前面部分描述的CO_2不中毒烯烃异构化形成对照。Rosynek等报道了CO_2对1－丁烯异构化和C_4H_8－D_2交换的中毒效应。[44] 他们提出暴露的Al^{3+}离子对交换反应有贡献，CO_2吸附在暴露的Al^{3+}离子上于1 780 cm^{-1}给出IR带，Parkyns将其归属为吸附在Al^{3+}上的线形CO_2。后来他们倾向于认为暴露Al^{3+}离子上的碳酸氢盐是阻塞交换中心的CO_2物种，该物种给出的IR谱带在1 480 cm^{-1}。[38]

D. 2－甲基－3－丁炔－2－醇(MBOH)的反应

Lauron-Pernot等在453 K考察了MBOH在氧化铝上的反应。[45] 产物对催化剂中的Na_2O杂质含量较敏感，在所考察的氧化铝中，含有最小量Na_2O(质量分数为250×10^{-6})的氧化铝上主要产物是3－甲基－3－丁烯－2－酮(MIPK)，表明氧化铝的两性。另一方面，含有较大量Na_2O(质量分数为$2\,700\times10^{-6}$)的氧化铝上生成乙炔和丙酮，表明碱性起主要作用。

参考文献

[1] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1975).

[2] T. Sato, *Thermochim. Acta*, **88**, 69 (1985).

[3] E. V. Kul'ko, A. S. Ivanova, G. S. Litvak, G. N. Kryukova, S. V. T. Tsybulya, *Kinet. Catal.*, **45**, 714 (2004).

[4] D. S. MacIver, H. H. Tobin, R. T. Barth, *J. Catal.*, **2**, 485 (1963).

[5] T. Ono, Y. Ohguchi, O. Togari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **16**. 631 (1983).

[6] S. Inoue, S. Asaoka, M. Nakamura, *Catal. Survey Jpn.*, **2**, 87 (1998).

[7] J. A. Wang, X. Bokhimi, O. Novara, T. Lopez, F. Tzompantzi, R. Gomez, J. Navarrete, M. E. Llanos, E. Lopez-Salinas, *J. Mol. Catal. A*, **137**, 239 (1999).

[8] F. Vaudry, S. Khodabandeh, M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **8**, 1451 (1996).

[9] C. Marquez-Alvarez, N. Zilkova, J. Perez-Pariente, J. Cejka, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **50**, 222 (2008).

[10] C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today*, **27**, 497 (1996).

[11] J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **69**, 211 (1965).

[12] J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **69**, 220 (1965).

[13] A. A. Tsyganenko, V. N. Filimonov, *Spectrosc. Lett.*, **5**, 477 (1972).

[14] A. A. Tsyganenko, V. N. Filimonov, *J. Mol. Struct.*, **19**, 579 (1973).

[15] H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **17**, 31 (1978).

[16] G. Busca, V. Lorenzelli, V. S. Escribano, *Chem. Mater.*, **4**, 595 (1992).

[17] G. Busca, V. Lorenzelli, V. S. Escribano, R. Gvidetti, *J. Catal.*, **131**, 167 (1991).

[18] M. Digne, P. Sautet, R. Raybaud, P. Euzen, H. Toulbout, *J. Catal.*, **211**, 1 (2002).

[19] M. Digne, P. Sautet, R. Raybaud, P. Euzen, H. Toulbout, *J. Catal.*, **216**, 54 (2004).

[20] X. Krokidis, P. Raybaud, A.-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5121 (2001).

[21] H. Vigué, P. Quintard, T. Merle-Mejean, V. Lorenzelli, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 305 (1998).

[22] S. J. Gregg, J. D. F. Ramsay, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1243 (1969).

[23] C. Morterra, A. Zecchina, S. Coluccia, A. Chiorino, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **73**, 1544 (1977).

[24] Y. Amenomiya, Y. Morikawa, G. Pleizer, *J. Catal.*, **46**, 431 (1977).

[25] N. D. Parkyns, *J. Chem. Soc., A*, 410 (1969).

[26] N. D. Parkyns, *J. Phys. Chem.*, **75**, 526 (1971).

[27] H. Knözinger, *Adv. Catal.*, **25**, 184 (1976).

[28] J. Baltrusaitis, J. H. Jensen, V. H. Grassian, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12005 (2006).

[29] F. F. Roca, A. Nohl, L. de Mourgues, Y. Trambouze, *C. R. Acad. Sci. Ser.*, **C266**, 1123 (1968).

[30] H. Knözinger, H. Buehl, K. Kochloefl, *J. Catal.*, **24**, 57 (1972)

[31] H. Knözinger, A. Scheglila, *J. Catal.*, **17**, 252 (1970).

[32] M. Kraus, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (ed. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp) Wiley-CCH (1997) p. 1051.

[33] J. W. Hightower, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1014 (1963).

[34] H. R. Gerberich, W. K. Hall, *J. Catal.*, **5**, 99 (1966).

[35] J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **69**, 231 (1965).

[36] Gy. Gati, H. Knözinger, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **7**, 819 (1973).

[37] A. Corado, A. Kiss, H. Knözinger, H.-D. Mueller, *J. Catal.*, **37**, 68 (1975).

[38] M. P. Rosynek, J. W. Hightower, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **7**, 851 (1973).

[39] P. C. Saunders, J. W. Hightower, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4323 (1970).

[40] J. G. Larson, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3080 (1965).

[41] J. W. Hightower, W. K. Hall, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 477 (1970).

[42] J. W. Hightower, W. K. Hall, *J. Catal.*, **13**, 161 (1969).

[43] J. G. Larson, J. W. Hightower, W. K. Hall, *J. Org. Chem.*, **31**, 1225 (1966).

[44] M. P. Rosynek, W. D. Smith, J. W. Hightower, *J. Catal.*, **23**, 204 (1971).

[45] H. Lauron-Pernot, F. Luck, J. M. Popa, *Appl. Catal.*, **78**, 213 (1991).

3.7 混合氧化物

混合氧化物由两种金属氧化物组合而成。在显碱性的混合氧化物中，含碱金属氧化物的混合物和焙烧水滑石得到的 Al－Mg 氧化物曾被广泛研究，这些混合氧化物分别在 3.8 节和 4.1 节中描述，不包括在这里。

具有碱性的混合氧化物至少其中一种组分氧化物有碱性。组分氧化物不显示碱性，而混合氧化物有碱性的情况还没有发现。大多数情况下，一种组分氧化物的碱性可以通过加入第二组分氧化物进行一定程度的改性，还没有发现两种氧化物混合后碱性显著提高。这不同于酸性混合氧化物，通过混合酸性明显提高。虽然没有观察到碱性的明显变化，但已发现对某些反应的活性和选择性发生了明显改变。

混合氧化物用不同的方法制备，例如共沉淀、溶胶-凝胶法、捏合法、浸渍、快速燃烧法、熔融混合物法和其他方法。共沉淀法是最常使用的方法，向含有两种金属盐的混合水溶液中加入碱性溶液提高 pH，以同时沉淀两种金属组分，沉淀物用水洗涤和高温焙烧后得到混合氧化物。在某些混合溶液中加入碱性溶液时组分形成溶胶和凝胶，例如将氨水加入 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 的混合水溶液至 pH 为 9 时，得到混合氢氧化物凝胶。[1]凝胶经过滤、洗涤、383 K 干燥和 873 K 焙烧得到 $CeO_2-La_2O_3$。从醇溶液中金属醇盐混合物制备也称为溶胶-凝胶法。捏合法用于组分沉淀的 pH 相差很大的混合氧化物，该方法用于制备 $MgO-TiO_2$。MgO 和 TiO_2 的混合物用少量水捏合 2 h，接着于空气中 573～973 K 焙烧。[2]如果第二组分金属的盐在空气中加热分解成氧化物，浸渍法是制备混合氧化物较为方便的方法，在很多情况下该方法称为“掺杂”。快速燃烧法用于制备 $Ce_xZr_{1-x}O_2$[3]，含 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 和 $ZrO(NO_3)_2$ 的溶液在 623 K 用碳酰肼为燃料点燃，得到 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 细粉。熔融混合物法是一个无定形柠檬酸盐过程[4]，用来制备 $CeO_2-Fe_2O_3$[5]、CeO_2-ZnO[6] 和 CeO_2-MgO[7]。CeO_2-MgO 的制备如下：含 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$，$Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和一水合柠檬酸的混合物在 343 K 加热熔化，然后熔融混合物在旋转蒸发仪中 343 K 抽空，以逐渐固化和膨胀，得到的固体最终于空气中 823 K 焙烧。

3.7.1 含 MgO 的混合氧化物

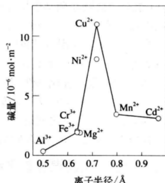


图 3.7.1　含金属离子 MgO 的表面碱性位数量与所添加金属离子半径之间的关系

引自 W. Ueda, T. Yokoyama, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *Chem. Lett.*, 1059 (1985), Fig. 1。

Ueda 等在 MgO 中加入几种金属离子，用吸附 CO_2 的 TPD 测定了碱性。[8]引入离子半径略大于 Mg^{2+} 的金属离子引起碱性增加，而引入小于 Mg^{2+} 的金属离子不能有效增加碱性（见图 3.7.1）。因此，加入 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 增加碱性。引入远大于 Mg^{2+} 的金属离子如 Mn^{2+} 和 Cd^{2+} 引起较小的效应。碱性增加归因于围绕加入金属离子的晶格扭曲，晶格扭曲引起 Mg—O 键拉长和 O 原子上的电子离域。太大的离子不能掺入晶格，因此不能有效增加碱性。添加金属离子的 MgO 对 2－丙醇脱氢

的催化活性与其碱性有很好的对应关系。

Noller 等制备了不同组成的 $MgO-Al_2O_3$ 和 $MgO-SiO_2$ 混合氧化物，用 XPS 的 O_{1s} 和 Mg_{2p} 结合能以及丙酮吸附引起的 IR 上 O—H 伸缩频率位移测定了其碱性，并考察了 1-丁醇分解和双丙酮醇分解的催化活性。[9] 他们认为混合氧化物的碱强度总是在组分氧化物的强度之间，换句话说，混合氧化物的碱强度可以很好地用 Sanderson 平均电负性来表示。

Tanabe 等制备了不同组成的 $MgO-TiO_2$ 混合氧化物[2]，$H_-=15.0$ 的碱性位数目在 $MgO:TiO_2=9:1$ 重量比时观察到最大值，考虑到混合后比表面增加，因此不能说碱性位是由两种氧化物混合产生的。进一步增加 TiO_2 含量，碱性位减少而酸性位增加。苯酚与甲醇的烷基化催化活性在组成为 $MgO:TiO_2=1:1$ 时显示出最大值，该组成的混合氧化物同时拥有酸性位和碱性位，虽然它们的数量不大，可以认为反应是经由酸碱双功能机理进行的。

Aramendia 等报道 MgO 与 TiO_2 和 ZrO_2 混合后碱性位增加[10]，碱性用 CO_2 的 TPD 估计，考察了 2-甲基-3-丁炔-2-醇(MBOH)诊断反应、2-丙醇分解、烷基苯双键异构化和丙酮的醛醇缩合反应催化活性。碱性位密度有如下顺序：$MgO-TiO_2>MgO-ZrO_2>ZrO_2>MgO$，除了 ZrO_2 上的 MBOH 反应显示两性，所有催化剂都给出碱催化特征的反应产物。

有报道称 $MgO-La_2O_3$ 混合氧化物上出现强碱性位。[11,12] 该混合氧化物由 Mg 和 La 的硝酸盐水溶液通过共沉淀法制备，采用 KOH 和 K_2CO_3 调节母液的 pH 至 10。制得的混合氧化物含 5.4% K，于 923 K 焙烧后的比表面为 37.6 $m^2\cdot g^{-1}$，其 CO_2 吸附热超过 140 $kJ\cdot mol^{-1}$，高于 KF/Al_2O_3 和再水合水滑石的 120 和 100 $kJ\cdot mol^{-1}$。$MgO-La_2O_3$ 混合氧化物对碳酸二乙酯与醇的酯交换以及具有活性亚甲基基团的化合物与各种不饱和羰基化合物的 Michael 加成反应显示出高活性，其活性高于水滑石和 KF/Al_2O_3。$MgO-La_2O_3$ 混合氧化物在硝基甲烷($pK_a=17.2$)与反查耳酮 Michael 加成反应中的高活性表明其拥有强于 $H_-=17.2$ 的碱性位。

在 723～823 K 温度范围内苯酚与甲醇的邻位择形烷基化在 $MgO-CeO_2$ 混合氧化物上有效地进行。[7] Sato 等制备了与各种金属氧化物组合的 MgO 催化剂，发现只有 $MgO-CeO_2$ 表现出有效的催化活性，并且活性不随时间衰退。MgO 中加入 CeO_2 使强碱性位被去除，在 TPD 中 423 K 以下温度脱附 CO_2 的弱碱性位对反应有用，弱碱性位数量在 CeO_2 含量为 11.2 mol% 时达到最大。他们提出 $MgO-CeO_2$ 活性催化剂由分散在 MgO 基体中的萤石型 $Mg_xCe_{1-x/2}O_2$ 填隙固熔体构成。

3.7.2 含 CeO_2 的混合氧化物

氧化铈是弱碱性氧化物，它与其他金属氧化物组合改变了后者的酸性和碱性。曾对金属氧化物 La_2O_3，ZrO_2 和 ZnO 与 CeO_2 组合的碱性进行了研究。

虽然 CeO_2 和 La_2O_3 在 2-醇脱水中均产生 1-烯烃，两种氧化物组合可进一步提高选择性[1,13]，含 20 atom%～60 atom% La 的 $CeO_2-La_2O_3$ 混合氧化物上的 4-甲基-2-戊醇脱水反应中 4-甲基-1-戊烯与 4-甲基-2-戊烯比较选择性最大。其原因是弱酸量和强

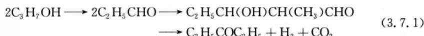
碱量处于平衡，使得经由 E1cB 机理的有效脱水成为可能。

在酸性位和碱性位的产生和对 4－甲基－2－戊醇脱水的催化活性方面，CeO_2和 ZrO_2组合给出与 CeO_2和 La_2O_3组合相类似的结果。[14,15]由于增加的强碱量和弱酸量导致两者之间很好的平衡，含 75 mol% CeO_2的混合氧化物显示出最大的 4－甲基－1－戊烯选择性。

如 3.3 节所描述的，ZrO_2对 2－丙醇的转移加氢反应（Meerwein-Ponndorf-Verley 还原）具有活性。CeO_2－ZrO_2混合氧化物对环己酮与 2－丙醇转移加氢制环己醇显示比纯 ZrO_2更高的活性和选择性[3]，组成为 $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$的混合氧化物在 575 K 转化率为 53%时显示高于 98%的选择性，$Ce_{0.4}Zr_{0.6}O_2$的活性最高。高活性和选择性被认为是由于 ZrO_2与 CeO_2组合后酸性减少，形成了中等强度的酸碱对。

ZnO 对环己醇加氢和环己酮与 2－丙醇的转移加氢具有活性[6]，与 CeO_2组合后对两个反应的活性增加。与 CeO_2组合减少了 ZnO 的强碱性位，增加了酸性，从而使两个反应的活性增加。

723 K 反应温度时 CeO_2对从 1－丙醇形成 3－戊酮具有活性，Kamimura 等报道 CeO_2中加入 Fe_2O_3提高了 CeO_2的催化能力。[5]反应以 1－丙醇脱氢形成丙醛开始，后者经醛醇加成得到 3－羟基－2－甲基戊醛，继而分解成 3－戊酮。在最终产物中从化学计量预期得到的 CO 被 CO_2取代，多余 O 可能来源于载气中的杂质或 3－羟基－2－甲基戊醛脱水产生的水。



$$\begin{aligned} 2C_3H_7OH &\longrightarrow 2C_2H_5CHO \longrightarrow C_2H_5CH(OH)CH(CH_3)CHO \\ &\longrightarrow C_2H_5COC_2H_5 + H_2 + CO_2 \end{aligned} \quad (3.7.1)$$

CeO_2中加入 20 mol%～30 mol%的 Fe 增加碱性和活性。Kamimura 等提到除了酸碱性，氧化还原性也重要，他们指出 CeO_2中加入 Fe_2O_3增强了 1－丙醇脱氢生成丙醛的能力，而不失去形成丙醛二聚（醛醇加成）的能力。

3.7.3 含 Al_2O_3的混合氧化物

如 3.9 节所描述的，Al_2O_3的碱性通过加入碱金属和碱金属氧化物得到增强。Al_2O_3中添加碱土金属氧化物和稀土氧化物也增加了混合氧化物的碱性。Horiuchi 等在 Al_2O_3中加入 4 $\mu mol \cdot m^{-2}$的一系列碱金属氧化物、碱土金属氧化物和稀土氧化物，在 600～900 K柱温范围内用气相色谱法测定了 CO_2的吸附热。[16] Al_2O_3的吸附热为 80 $kJ \cdot mol^{-1}$，负载 BaO 和 SrO 的 Al_2O_3的吸附热约为 160 $kJ \cdot mol^{-1}$，负载 CaO，MgO，La_2O_3，Nd_2O_3和 Pr_2O_3的 Al_2O_3的吸附热约为 140 $kJ \cdot mol^{-1}$。

Al_2O_3中加入 TiO_2 和 ZrO_2降低了 Al_2O_3的碱性。Lahousse 等制备了不同组成的 TiO_2－Al_2O_3[17]和 ZrO_2－Al_2O_3[18]，考察了这些催化剂上的 COS 水解和 2－丙醇分解。COS 水解活性直接与吸附 CO_2时形成碳酸氢盐物种的 OH 基团数目相关联，这由 Bachelier 等证实。[19] TiO_2和 ZrO_2中添加 Al_2O_3后对 COS 水解活性减小，含 30% Al_2O_3的 TiO_2－Al_2O_3中碱性足够强、能与 CO_2作用的 OH 基团数目最少。2－丙醇脱水活性在含 70% Al_2O_3的 TiO_2－Al_2O_3上达到最大。对于 ZrO_2－Al_2O_3，随着 Al_2O_3含量增加，COS 水解活性减小，但 2－丙醇脱水活性增加。两种混合氧化物的脱水活性均增加是由于两种氧

化物混合后酸性增加。

参考文献

[1] M. G. Cutrufello, I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi, G. Colon, J. A. Navio, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2928 (2001).
[2] K. Tanabe, H. Hattori, T. Sumiyoshi, K. Tamaru, T. Kondo, *J. Catal.*, **53**, 1 (1978).
[3] G. R. Rao, H. R. Sahu, B. G. Mishra, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **78**, 151 (2003).
[4] C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 56 (1970).
[5] Y. Kamimura, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, T. Akashi, *Appl. Catal. A*, **252**, 399 (2003).
[6] B. G. Mishra, G. R. Rao, *J. Mol. Catal. A*, **243**, 204 (2006).
[7] S. Sato, K. Koizumi, F. Nozaki, *J. Catal.*, **178**, 264 (1998).
[8] W. Ueda, T. Yokoyama, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *Chem. Lett.*, **14**, 1059 (1985).
[9] H. Noller, J. A. Lercher, H. Vinek, *Mater. Chem. Phys.*, **18**, 577 (1988).
[10] M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, A. Marinas, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *J. Mol. Catal. A*, **218**, 81 (2004).
[11] B. Veldurthy, F. Figueras, *Chem. Commun.*, 734 (2004).
[12] B. Veldurthy, J. M. Clacens, F. Figueras, *Adv. Synth. Chem.*, **347**, 767 (2005).
[13] G. Colon, J. A. Navio, R. Monaci, I. Ferino, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 4453 (2000).
[14] M. G. Cutrufello, I. Ferino, V. Solinas, A. Primavera, A. Trovarelli, A. Auroux, C. Picciau, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3369 (1999).
[15] V. Solinas, E. Rombi, I. Ferino, M. G. Cutrufello, G. Colon, J. A. Navio, *J. Mol. Catal. A*, **204-205**, 629 (2003).
[16] T. Horiuchi, H. Hidaka, T. Fukui, Y. Kubo, M. Horio, K. Suzuki, T. Mori, *Appl. Catal. A*, **167**, 195 (1998).
[17] C. Lahousse, F. Mauge, J. Bacheller, J.-C. Lavalley, *J. Chem. Faraday Trans.*, **91**, 2907 (1995).
[18] C. Lahousse, A. Aboulayt, F. Mauge, J. Bachelier, J.-C. Lavalley, *J. Mol. Catal.*, **84**, 283 (1993).
[19] J. Bachelier, K. Aboulayt, J.-C. Lavalley, O. Legendre, F. Luck, *Catal. Today*, **17**, 55 (1993).

3.8 负载碱金属化合物的金属氧化物

由于碱金属化合物的化学性质，用它修饰的材料在很多情况下表现出碱性。出于各种原因，通过负载碱金属化合物对表面性质进行修饰，经常难以找到在不同情况下活性增加的精确解释。

① 碱金属离子毒化或中和酸性位，降低酸性位催化反应的速率。

② 位于体相或表面的碱金属离子改变表面氧离子的电子密度。

③ 碱金属化合物通过合适的预处理（焙烧、热处理）转变成显示碱性的碱性化合物，如碱金属氧化物。

④ 碱金属化合物与载体材料反应形成完全新的化合物(或催化活性位)。

在用碱金属化合物修饰的材料中,Al_2O_3和 MgO 的碱性和催化性能研究得最多,负载碱金属化合物催化剂的催化性能随碱金属化合物的类型而变化。在这一节中将介绍负载碱金属化合物的 Al_2O_3, MgO, SiO_2, TiO_2 和 ZrO_2,负载 KF 和 CsF 的 Al_2O_3,以及负载 KNH_2的 Al_2O_3。

3.8.1 负载碱金属化合物的 Al_2O_3

氧化铝同时具有酸性和碱性,Al_2O_3添加碱金属化合物增强了碱性,减弱了酸性,这已由 K_2O/Al_2O_3上 CO_2和 NH_3吸附的微量热测量证明。[1,2]添加碱金属化合物引起的这些变化反映在催化活性上。添加这些化合物后,Al_2O_3催化的典型反应 2-丙醇脱水被抑制[3~5],虽然碱性增强了,但 2-丙醇脱氢在负载碱金属化合物的 Al_2O_3上并不发生。

Al_2O_3上添加碱金属化合物增加了 CO_2吸附热,如图 3.8.1 所示。[2] γ-Al_2O_3上添加 K^+,继而在 873 K 焙烧,产生了强碱性位,其吸附热为 170 kJ·mol^{-1},而纯 γ-Al_2O_3的吸附热仅为 100 kJ·mol^{-1}。

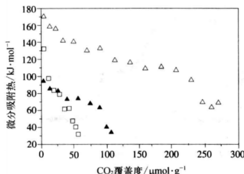


图 3.8.1 323 K 时 CO_2微分吸附热随吸附质覆盖度的变化

(□) γ-Al_2O_3;(△) 873 K 焙烧的 6%K_2O/γ-Al_2O_3;(▲) 1 273 K 焙烧的 6%K_2O/γ-Al_2O_3

Al_2O_3上可观察到数个 OH 带,添加 Na^+离子引起了 OH 带强度的复杂变化。Paukshtis 等观察到引入 Na^+ 离子使 3 803 cm^{-1}谱带适度地减弱[6],3 780 cm^{-1}谱带随 Na^+离子浓度增加显著减弱,而 3 756 cm^{-1}谱带则增强。OH 基团的质子亲合力从与氯仿相互作用引起的谱带位移进行估算,由于与氯仿形成氢键,3 756 cm^{-1}谱带向低频移动了 20~25 cm^{-1},这相当于质子亲合力为 1 540~1 570 kJ·mol^{-1}。添加 Na^+后由 3 735~3 670 cm^{-1}谱带显示的酸性 OH 基团数量减少。Srinivasan 等报道了 OH 谱带的类似行为。[3]添加 Na^+使 Al_2O_3的最高频率谱带 3 770 cm^{-1}消失,在 3 750 cm^{-1}出现了另一个谱带。

SO_2是比 CO_2更强的酸,因此在 Al_2O_3上预吸附 SO_2会阻碍随后 CO_2的吸附,表明两者吸附在相同的位置上。[7] SO_2主要以亚硫酸盐(—Al—O—SO_2—)形式吸附在 Al_2O_3和负载 3%Na^+离子的 Al_2O_3的碱性位上,可用在 1 060 cm^{-1}附近的 IR 带表征。亚硫酸盐物种的谱带位置对 Al_2O_3和负载 Na^+离子的 Al_2O_3是相同的,但后者的谱带强度更强,Na^+/Al_2O_3对 SO_2较高的吸附强度和吸附量表明它具有较高的碱性。吸附的亚硫酸盐对 H_2S 的反应活性对 Claus 反应是重要的,它在负载 Na^+离子的 Al_2O_3上低于 Al_2O_3,这是由于 SO_2在负载 Na^+离子的 Al_2O_3上吸附较强,强吸附的 SO_2较稳定,因此反应活性较低。除了亚硫酸盐,还提出了亚硫酸氢根物种 SO_3H^- 或 $HOSO_2^-$。SO_2在 OH 基团上的吸附也是在负载 Na^+离子的 Al_2O_3上强于 Al_2O_3。[8]

观察到负载碱金属化合物的 Al_2O_3 对烯烃双键异构化催化活性显著增加。Yamaguchi 等用不同量的 KNO_3 浸渍 Al_2O_3，继而在高温下分解盐，并测定了顺-2-丁烯和3-甲基-1-丁烯的双键移位催化活性。[9] 负载 12×10^{18} 个 $K^+\cdot m^{-2}$，并在 773 K 分解的 Al_2O_3 具有最大的顺-2-丁烯异构化活性，活性高于 MgO，反应于 273 K 在密闭的循环反应器中进行，催化剂用量为 2.5 mg。用 K_2CO_3 取代 KNO_3 得到相同的活性。负载 Cs^+ 离子的 Al_2O_3 对3-甲基-1-丁烯的双键异构化甚至表现出比负载 K^+ 离子的 Al_2O_3 高得多的活性。只在 Al_2O_3 上观察到负载碱金属离子后双键异构化活性明显增加，其他金属氧化物如 SiO_2 和 TiO_2 负载碱金属离子后在相同反应条件下没有变得更有活性。

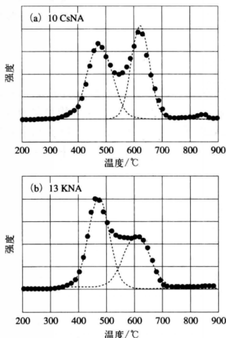


图 3.8.2 TPD 谱图和拟合分峰

(a) 每 nm^2 Al_2O_3 负载 10 个 $CsNO_3$ 的阳离子；(b) 每 nm^2 Al_2O_3 负载 13 个 KNO_3 的阳离子

引自 T. Yamaguchi, M. Ookawa, *Catal. Today*, **116**, 191 (2006), Fig. 2。

Yamaguchi 等提出在 Al_2O_3 上负载碱金属或碱土金属盐，继而在高温下热处理产生强碱性位。[10,11] 在加入盐后的热处理过程中，盐分解分两步进行，图 3.8.2 给出了负载 KNO_3 的 Al_2O_3 的一个例子，该样品通过用少量水研磨 Al_2O_3 和 KNO_3（每 nm^2 Al_2O_3 13 个 K^+）形成糊状物，接着在 383 K 干燥的方法制备。然后对样品进行 TPD 测量，监测分解过程，出现了两个 TPD 峰，低温峰主要由游离的 NO_3^- 离子分解产生的 NO_2 组成，而高温峰由团聚相 KNO_3 分解产生的 NO 和 O_2 组成。浸渍碱金属碳酸盐以及碱金属和碱土金属硝酸盐的 Al_2O_3 观察到类似的两步分解。作者提出通过游离阴离子分解产生了强碱性位，分解形成的 O^{2-} 或 O^- 阴离子充当强碱性位。

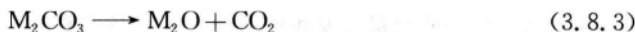


$$(M^+)—CO_3^{2-} \longrightarrow (M^+)—O^{2-} + CO_2 \tag{3.8.1}$$

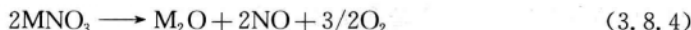


$$(M^+ 或 M^{2+})—NO_3^- \longrightarrow (M^+ 或 M^{2+})—O^- + NO_2 \tag{3.8.2}$$

团聚相分解不产生 O^{2-} 或 O^-，只产生金属氧化物，它们的碱性不如 O^{2-} 或 O^- 强。



$$M_2CO_3 \longrightarrow M_2O + CO_2 \tag{3.8.3}$$



$$2MNO_3 \longrightarrow M_2O + 2NO + 3/2O_2 \tag{3.8.4}$$

3.8.2 负载碱金属化合物的碱土金属氧化物

1985 年曾报道 Li 促进的 MgO 在氧气气氛下对甲烷耦联制乙烷和乙烯有较好的选择

性。[12,13]Ito 等制备了 Li 促进的 MgO：MgO 和 Li_2CO_3 加入到去离子水中，搅拌下蒸发水直到剩下稠浆，然后 313 K 干燥 5 h 以上，738 K 焙烧。Li/MgO 用 ESR 谱测量，在 $g_p=2.054$ 观察到归属于[Li^+O^-]中心的信号，他们提出了类似 Abraham 和合作者所描述的[Li^+O^-]形成机理。[14~17]每两个 Li^+ 离子离开碳酸盐相，只有一个 Mg^{2+} 进入形成 $MgCO_3$，从化学计量角度考虑，这些过剩的阳离子在 MgO 基体中出现意味着形成了氧空位，它们可能存在于表面。高温下气相氧分子立即与空位反应，产生 O^{2-} 离子和空穴，这些空穴被俘获在靠近 Li^+ 离子的 O^{2-} 离子上，形成[Li^+O^-]中心。

这个过程表示如下：



$$2Li^+O^{2-}+\square+1/2O_2 \longrightarrow 2Li^+O^-+O^{2-} \qquad (3.8.5)$$

式中□表示一个氧空位。[Li^+O^-]中心充当从甲烷形成甲基自由基的活性位。

在 Ito 和 Lunsford 的报道之后，对负载碱金属化合物的 MgO 的催化活性进行了许多研究，大部分研究集中在甲烷氧化耦联。后来才出现了碱金属离子促进的 MgO 在碱催化反应中的应用。

碱金属化合物如碱金属的碳酸盐通常采用浸渍法负载于表面，然后高温焙烧。大多数情况下，MgO 上负载碱金属离子导致比表面大幅度减小，但是对许多碱催化反应的催化活性却增加，促进作用的大小取决于碱金属化合物和反应类型。

曾有报道 MgO 上负载碱金属离子增加了对 1-丁烯异构化的活性。[18]在 Li^+，K^+ 和 Na^+ 中，Li^+ 对提高活性最有效，但是，太多负载量会引起活性下降。与未修饰的 MgO 相比，在 273 K 反应温度下含 1 *wt*% Li 的 Li_2O/MgO 表现出约 3 倍的活性，而含 10 *wt*% Li 的 Li_2O/MgO 则显示 1/3 的活性。

对于 2-丙醇分解，负载碱金属离子不仅改变了活性，而且还改变了选择性。MgO 上负载 Li^+，Na^+，K^+ 和 Cs^+ 阳离子均提高了分解速率，但促进作用对脱氢和脱水是不同的。[19]负载 Li^+ 大大提高脱氢活性，但负载 Na^+ 和 Cs^+ 增加的却是脱水活性。这被解释为负载 Cs^+ 产生了促进脱水的很强的碱性位，而负载 Li^+ 产生了促进脱氢的中等强度碱性位。但是对于 2-丁醇分解，MgO 上负载 Cs^+ 后脱氢选择性和分解活性都增加。[20]

MgO 上负载碱金属离子也促进了醛醇缩合，有效的碱金属离子是不同的，取决于反应。对于 573 K 时丙酮气相缩合最终形成异佛尔酮，Li^+，Na^+，K^+ 和 Cs^+ 中 Li^+ 最有效。[21]丙酮经醛醇缩合通过异亚丙基丙酮形成佛尔酮，后者通过分子内 Michael 加成形成异佛尔酮。但是，对于柠檬醛与丙酮的醛醇缩合制假紫罗酮，负载 Li^+ 的 MgO 不如负载 Na^+ 的 MgO 活性高，虽然前者的活性高于纯 MgO。[22]

MgO 上负载两种碱金属化合物大大增加了甲烷氧化耦联和甲苯氧化甲基化的活性。[23]XPS 研究观察到双碱金属促进 MgO 的高碱性来自碱金属原子在表面的高富集，而表面原子富集在双碱金属促进体系中比各自的单碱金属促进体系高得多。

正如上面所描述的，在许多情况下 Li^+ 对提高 MgO 的碱性最有效。Kanno 和 Kobayashi 测量了负载碱金属离子的 MgO 上吸附 CO_2 的 TPD 和 IR[24]，他们也观察到 Li^+ 对提高 MgO 的碱性最有效。Li^+/MgO 的 TPD 峰出现在最高温度 673 K，在吸附 CO_2 的 IR 光谱中，Li^+/MgO 上观察到双齿碳酸盐的对称振动与反对称振动 IR 带的位置

差别最大。他们认为 Mg^{2+}(0.066 nm)与 Li^{+}(0.068 nm)的直径相似使得 Li^{+} 取代 Mg^{2+} 较容易,这导致产生强碱性位。

虽然负载碱金属离子的 MgO 的比表面通常较小,但用溶胶-凝胶法制备了高比表面负载 Li^{+} 的 MgO。[25]室温下含 $Mg(OCH_3)_2$ 和 $LiNO_3$ 的甲醇溶液与甲醇水溶液混合,放置 24 h 成胶,凝胶于真空中 323 K 干燥 7 h 后,于空气中 773 K 焙烧 1 h。所制得含 1 *wt*% Li 的凝胶有 190 $m^2 \cdot g^{-1}$ 的比表面,不比纯 MgO 的 250 $m^2 \cdot g^{-1}$ 低多少。在 973 K 焙烧后,比表面减小到 60 $m^2 \cdot g^{-1}$,但仍然高于 Li^{+} 浸渍 MgO 的 10 $m^2 \cdot g^{-1}$。

CaO 上负载碱金属化合物也提高了碱性。

3.8.3 负载碱金属化合物的 SiO_2 和其他载体

A. 负载碱金属化合物的 SiO_2

Bal 等制备了负载碱金属的 SiO_2,测定了 CO_2 吸附 IR 和 2-丙醇分解以及苯酚与甲醇甲基化反应的催化活性。[26]催化剂由碱金属的乙酸盐或氢氧化物浸渍 SiO_2,继而在 773 K 焙烧制备。通过负载碱金属提高碱性由 CO_2 吸附 IR 所证实,随着负载于 SiO_2 上的碱金属氧化物使碱性增加,吸附的 CO_2 转变为更稳定的双齿碳酸盐物种。在 2-丙醇分解和苯酚与甲醇甲基化反应中的活性随碱金属碱性增加(从 Li 到 Cs)而提高。在 2-丙醇分解中脱氢产生丙酮优先进行,在甲基化反应中选择性地发生 *O*-烷基化产生苯甲醚。他们将一系列负载碱金属的 SiO_2 应用于 2-萘酚[27]和苯二酚[28]与甲醇的 *O*-烷基化以及苯酚与甲醇、乙醇、丙醇和丁醇的 *O*-烷基化。[29]所有 *O*-烷基化反应的活性顺序都与碱性一致:$Li_2O/SiO_2 < Na_2O/SiO_2 < K_2O/SiO_2 < Cs_2O/SiO_2$。

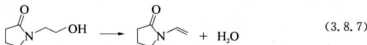
负载 Cs_2O 的 SiO_2 正在被用于两个工业化过程,即从乙二醇醚生产乙烯醚(方程 3.8.6)和从 *N*-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮生产 *N*-乙烯基-2-吡咯烷酮(方程 3.8.7),两个反应都是分子内脱水。



$$ROCH_2CH_2OH \longrightarrow ROCH{=}CH_2 + H_2O \quad (3.8.6)$$



($R = CH_3$, C_2H_5, *i*-和 *n*-C_3H_7, *i*-, *n*-和 *t*-C_4H_9, Ph)



对于 2-乙氧基乙醇分子内脱水制乙基乙烯基醚,693 K 反应温度时负载 Cs_2O 的 SiO_2 在 Cs/Si 原子比为 0.03 时显示最大转化率 95.5%,选择性为 80%。[30]负载 Cs_2O 的催化剂在 Cs/Si 原子比为 0.005 时获得较高选择性 84.2%,对其他的 2-烷氧基乙醇,如异丙氧基、正丙氧基、异丁氧基和叔丁氧基乙醇以及苯氧基乙醇也观察到高转化率和选择性,这归因于存在酸碱中心对,酸强度和碱强度分别低于 $H_0 = +6.8$ 和 $H_- = +9.4$。

对于 *N*-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮分子内脱水制 *N*-乙烯基-2-吡咯烷酮,负载少量碱金属氧化物的 SiO_2 在 633~673 K 温度范围内表现出显著的催化效果。[31]与 2-乙氧基乙醇脱水制乙基乙烯基醚相类似,负载少量碱金属氧化物在 SiO_2 表面产生了弱酸弱碱中

心对，它们充当了分子内脱水的活性位。

通过在 SiO_2 上同时负载碱金属离子和磷调节酸碱中心对得到了一个对单乙醇胺分子内脱水产生氮杂环丙烷（方程 3.8.8）具有活性的催化剂。以 Si/Cs/P=1/0.1/0.08 原子比负载 Cs 和 P 的 SiO_2 在 643 K 70.1%转化率时给出 78.1%的选择性。生产氮杂环丙烷的气相过程已经工业化，它是合成药物和氨基树脂的原料。[32]



(3.8.8)

Kelly 等报道负载 Na_2O 的 SiO_2 在 623～723 K 温度范围内对醛类（正丁醛和正己醛）的气相醛醇缩合显示高活性，通过将负载 Na_2O 的 SiO_2 与加氢催化剂如 Pd 和 CuO/ZrO_2 结合，可以一步产生饱和醛和醇。[33,34]

Zhu 的研究小组通过负载 KNO_3 继而在甲醇中分解负载的 KNO_3（氧化还原策略），尝试在 SiO_2 上产生强碱性位。分解温度在甲醇中明显较低，KNO_3 低温分解避免 K 化合物与 SiO_2 反应，产生了 H_- 为 22.5 的强碱性位。[35] 氧化还原策略也能成功应用于其他体系，如 TiO_2[35] 和 Y 沸石。[36] 他们通过涂上 MgO 进而负载 KNO_3 在介孔氧化硅 SBA-15 上也产生了强碱性位，SiO_2 上的 MgO 涂层使硅羟基钝化。[37] 在高温热处理后介孔结构保留，因为 KNO_3 不与 SiO_2 反应破坏结构，所制得的材料拥有 H_- 为 27.0 的强碱性位。该方法也应用于 Y 沸石。[38]

B. 负载碱金属化合物的 TiO_2

Zamora 等用溶胶-凝胶法制备负载碱金属离子的 TiO_2 催化剂，pH 为 3 时将正丁氧基钛水溶液逐滴加入水、乙醇、碱性氯化物和硝酸的回流混合溶液，继而干燥和 673 K 焙烧。[39～41] 673 K 焙烧后的催化剂用 CO_2-TPD 测定的碱强度顺序为 $Li^+/TiO_2 < TiO_2 < Rb^+/TiO_2 < Na^+/TiO_2 < K^+/TiO_2 < Cs^+/TiO_2$。873 K 焙烧后，$Rb^+/TiO_2$ 的碱强度变得介于 K^+/TiO_2 和 Cs^+/TiO_2 之间。负载碱金属离子的 TiO_2 对 573 K 时丙酮缩合制异亚丙基丙酮和异丙烯基丙酮的催化活性随碱性位强度增加而增加，碱性位强于 Li^+/TiO_2 的催化剂促进进一步缩合形成 1,3,5-三甲基苯。

C. 负载碱金属化合物的 ZrO_2

4-甲基-2-戊醇在 ZrO_2 上可以脱水和脱氢，4-甲基-1-戊烯、4-甲基-2-戊烯和 4-甲基-2-戊酮的选择性取决于制备条件，尤其是 ZrO_2 上加入 Na^+ 大大影响选择性。通过在 NaOH 水溶液中浸泡或用 NaOH 水溶液浸渍方式负载 Na^+ 的 ZrO_2 显示高的 4-甲基-1-戊烯对 4-甲基-2-戊烯选择性。[42] 在 NaOH 水溶液中浸泡并于 673 K 焙烧的 ZrO_2 上主要生成 4-甲基-2-戊酮，烯烃产物中 1-烯对 2-烯的比例很高。由负载 Na^+ 产生的强碱性位抽取 β-H（甲基 H）形成负碳离子物种（烯醇离子），它能够经 α-H—C 键断裂产生酮或经 C—OH 键断裂产生 1-烯烃。

ZrO_2 上负载 KNO_3 并于 873 K 分解的催化剂对 273 K 时顺-2-丁烯异构化显示高活

性，273 K 时该反应在纯 ZrO_2上完全不发生。负载 15% KNO_3并于 873 K 分解的 ZrO_2上观察到产生强于 H_- 为 27 的碱性位。[43]随着 KNO_3负载量增加，2-丙醇分解中脱氢形成的丙酮增加，脱水形成的丙烯减少。

D. 负载碱金属化合物的碳

Wang 等通过用碱金属盐的水溶液浸渍活性炭，继而在 N_2中 773 K 焙烧制备负载碱金属的碳催化剂。[44]用 $NaNO_3$，KNO_3，CH_3COONa 和 $NaHCO_3$制备的催化剂对 673 K 时从乙腈和甲醇形成丙腈显示高活性，用 $NaHCO_3$制备的催化剂活性最高，在 753 K 反应温度 70%转化率时选择性高于 80%。用盐如 $CsNO_3$，Na_2SO_4，Na_2HPO_4和 NaCl 制备的催化剂需要高温分解，显示低活性。盐分解的程度对这些低活性催化剂来说是不充分的。用 $NaHCO_3$浸渍只对活性炭有效，对其他载体如 CaO，MgO，TiO_2，SiO_2和 Al_2O_3未观察到高活性。

3.8.4 KF/Al_2O_3和 CsF/Al_2O_3

KF/Al_2O_3由合成有机化学家发明，目前已成为市场上可购买的化学试剂。后来发现对于某些类型的碱催化反应，CsF/Al_2O_3的催化活性比 KF/Al_2O_3更高。

A. 表征

用 Hammett 指示剂法测定的 KF/Al_2O_3的碱强度 H_- 为 12～15。[45]关于碱性位出现的机理存在争议。一般认为在 KF/Al_2O_3制备过程中发生了如下反应：



$$12KF + Al_2O_3 + 3H_2O \longrightarrow 2K_3AlF_6 + 6KOH \quad (3.8.9)$$



$$6KF + 2Al_2O_3 \longrightarrow K_3AlF_6 + 3KAlO_2 \quad (3.8.10)$$

Ando 等报道 KF/Al_2O_3的碱性由三种碱性物种或机理形成[46～48]：① 活性氟化物的出现；② $[Al—O^-]$离子的出现，加入水时会产生 OH^-；③ F^-和[Al—OH]的协同作用。

上述机理针对的是没有经过 623 K 左右高温预处理的 KF/Al_2O_3上碱性位的出现。经过预处理的 KF/Al_2O_3的 ^{19}F MAS NMR 结果显示产生−135 ppm 峰[49,50]或−150 ppm 峰的 F 与催化活性有关。[51]

Figueras 等研究了不同 KF 负载量的 $KF/\alpha-Al_2O_3$和 $KF/\gamma-Al_2O_3$的 ^{19}F NMR。[52] ^{19}F NMR 谱图上出现了归属为类似液体 F^-，KF 和 K_3AlF_6的峰。对于 $KF/\alpha-Al_2O_3$，三个峰都可观察到。对于 $KF/\gamma-Al_2O_3$，没有类似液体 F^-和 KF 的峰。当 $\gamma-Al_2O_3$浸渍 KF 水溶液时，几乎所有 KF 都与 $\gamma-Al_2O_3$发生了反应。$KF/\gamma-Al_2O_3$高温处理时，K_3AlF_6发生分解产生 KF 物种。考虑到 $KF/\alpha-Al_2O_3$未经预处理就具有催化活性，而 $KF/\gamma-Al_2O_3$据报道只有在高温活化后才表现出很好的活性[52]，作者得出结论 $\gamma-Al_2O_3$上重新生成的 KF 是 $KF/\gamma-Al_2O_3$催化剂的活性相。

CO_2吸附量热测量显示 $KF/\alpha-Al_2O_3$的碱性比 $KF/\gamma-Al_2O_3$强。在许多碱催化反应中观察到 $KF/\alpha-Al_2O_3$的活性高于 $KF/\gamma-Al_2O_3$，如异佛尔酮的异构化[53]、2-环己烯-1-酮与硝基烷烃的 Michael 加成[52]、碳酸二乙酯与醇的酯基交换制备不对称碳酸酯[54,55]。

在α-Al_2O_3和γ-Al_2O_3上F的状态也不一样。图3.8.3表示的是空气中保存的和723 K真空干燥的CsF/α-Al_2O_3和CsF/γ-Al_2O_3样品的^{19}F MAS NMR图谱。[56]空气中测量的CsF/γ-Al_2O_3谱图出现一个从−128 ppm到−142 ppm的宽峰，对应于Cs_3AlF_6。加热处理后峰没有位移。CsF/α-Al_2O_3谱图比较复杂，出现至少三个峰。−100 ppm的峰723 K抽空后消失，对应于水合的氟化物，如CsF・$2H_2O$。−115 ppm的峰脱水后强度增加，可归属为完整的CsF物种，而−128 ppm的峰为Cs_3AlF_6。

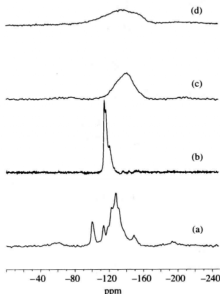


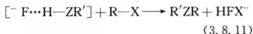
图3.8.3　^{19}F MAS NMR图谱

(a) 室温空气中保存的CsF/α-Al_2O_3；(b) 723 K抽空的CsF/α-Al_2O_3；(c) 室温空气中保存的CsF/γ-Al_2O_3；(d) 723 K抽空的CsF/γ-Al_2O_3

引自J.-M. Clacens, D. Genuit, B. Veldurthy, G. Bergeret, L. Delmotte, A. Garcia-Ruiz, F. Figueras, *Appl. Catal. B*, **53**, 95 (2004), Fig. 3。

B. 催化性能

众所周知，KF在许多有机反应中充当碱。[57]一个典型KF促进的反应是氢键辅助反应，如式3.8.11所示。[58]



$$[^{-}F\cdots H—ZR'] + R—X \longrightarrow R'ZR + HFX^{-} \qquad (3.8.11)$$

想法来自体积小的F^-具有高电子密度，F^-阴离子与一个质子化合物HZR'之间存在强氢键。KF存在时，电子密度(Z的亲核性)增加，促进了许多亲核取代反应的进行。

Ando和Yamawaki最先发现负载KF的硅藻土是许多质子化合物烷基化反应的有效试剂。[59]随后，他们发现KF/Al_2O_3是烷基化反应最有效的试剂。[60]式3.8.12就是一个例子。



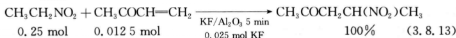
$$(CH_3CO)_2CH_2 + 2CH_3I \longrightarrow (CH_3CO)_2C(CH_3)_2 + 2HI \qquad (3.8.12)$$

这个反应不是一个催化反应，KF/Al_2O_3充当的是反应试剂。

KF/Al_2O_3可促进的其他反应包括Wittig反应[61]、Wittig-Honor反应[61,62]、Danzens缩合[62,63]和形成烯烃与炔烃的消去反应[63]。在这些反应中KF/Al_2O_3也是反应试剂。

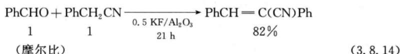
KF/Al_2O_3也可以作为许多碱催化反应的催化剂，如Michael加成[63~66]、Konevenagel缩合[61~63,65,67]、硝基醛醇缩合(Henry反应)[68]、腈水合[69]和消去反应[63]。下面列出的是这些反应的部分实例。所有反应都在室温下进行。

Michael加成[65]



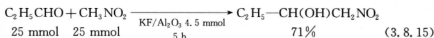
$$\underset{0.25\ mol}{CH_3CH_2NO_2} + \underset{0.012\,5\ mol}{CH_3COCH{=}CH_2} \xrightarrow[0.025\ mol\ KF]{KF/Al_2O_3\ 5\ min} \underset{100\%}{CH_3COCH_2CH(NO_2)CH_3} \qquad (3.8.13)$$

Knoevenagel 缩合[63]



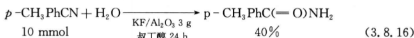
$$\underset{\substack{1\\(\text{摩尔比})}}{PhCHO} + \underset{1}{PhCH_2CN} \xrightarrow[\text{21 h}]{0.5\ KF/Al_2O_3} \underset{82\%}{PhCH=C(CN)Ph} \qquad (3.8.14)$$

硝基醛醇缩合(Henry 反应)[68]



$$\underset{25\ mmol}{C_2H_5CHO} + \underset{25\ mmol}{CH_3NO_2} \xrightarrow[\text{5 h}]{KF/Al_2O_3\ 4.5\ mmol} \underset{71\%}{C_2H_5-CH(OH)CH_2NO_2} \qquad (3.8.15)$$

腈水合[69]



$$\underset{10\ mmol}{p\text{-}CH_3PhCN} + H_2O \xrightarrow[\text{叔丁醇 24 h}]{KF/Al_2O_3\ 3\ g} \underset{40\%}{p\text{-}CH_3PhC(=O)NH_2} \qquad (3.8.16)$$

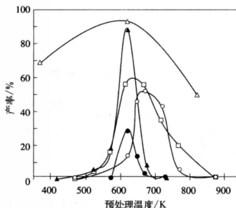


图 3.8.4 KF/Al_2O_3 对于硝基甲烷与丁烯-2-酮的 Michael 加成(△),1-戊烯异构化(▲),三甲基硅基乙炔歧化(□),苯甲醛自缩合(○)和 2,3-二甲基-1-丁烯异构化(●)的活性与预处理温度的关系

对这些反应而言,使用时 KF/Al_2O_3 不经过预处理或在 473 K 加热干燥。后来的研究发现 KF/Al_2O_3 的活性与真空处理的温度密切相关,如图 3.8.4 所示。对于 1-戊烯异构化[70]、2,3-二甲基-1-丁烯异构化[70]、苯甲醛 Tishchenko 反应[50]和三甲基硅基乙炔歧化[49],KF/Al_2O_3 的活性随预处理温度而显著变化。然而硝基甲烷与丁烯-2-酮的 Michael 加成反应活性与预处理温度无关。[70]活性与预处理温度的密切关系说明除了未经过预处理而本身存在的活性位以外,在约 623 K 抽空产生了新的活性位。

CsF/Al_2O_3 也是 Michael 加成和酯基转移等碱催化反应的有效催化剂。[56] CsF 负载在 $\alpha-Al_2O_3$ 上的活性要高于负载在 $\gamma-Al_2O_3$ 上。323 K 时硝基烷烃与环己烯-1-酮的 Michael 加成中 $CsF/\alpha-Al_2O_3$ 的活性比 $KF/\alpha-Al_2O_3$ 高。$CsF/\alpha-Al_2O_3$,$KF/\alpha-Al_2O_3$,$KF/\gamma-Al_2O_3$ 和 $CsF/\gamma-Al_2O_3$ 上硝基乙烷与环己烯-1-酮的 Michael 加成反应 50 min 的转化率分别为 90%,60%,10%和 10%。对于 403 K 时碳酸二乙酯与1-苯基乙醇的酯基转移反应,$\alpha-Al_2O_3$ 负载 CsF 和 KF 的活性要高于 $\gamma-Al_2O_3$ 负载 CsF 和 KF。[55] $CsF/\alpha-Al_2O_3$ 上反应 0.45 h 或 $KF/\alpha-Al_2O_3$ 上反应 5 h 可得到定量的产率,而在 $CsF/\gamma-Al_2O_3$ 和 $KF/\gamma-Al_2O_3$ 上反应 12 h 的产率分别是 57%和 36%。

将各种固体碱催化剂上碳酸二乙酯与1-苯基乙醇的酯基转移反应的一级反应速率常

数对 CO_2 吸附焓＞120 kJ・mol^{-1} 的强碱性位数目作图(见图 3.8.5)。[54]两者之间存在一个粗略的关系，但 CsF/α－Al_2O_3 是个例外。CsF/α－Al_2O_3 的特殊性被认为是由于 Cs(0.169 nm)相对于 K(0.133 nm)具有大的 Pauling 半径。由于 Cs^+ 离子半径大，醇被抽取质子形成的烷氧基阴离子与表面 Cs^+ 发生弱配位，且具有更负的电荷。与 Cs^+ 配位的烷氧化合物被认为组成了具有增强亲核性的“裸露阴离子”。因此，Cs－烷氧化合物组成了弱配位物种，增加了亲核能力，促进了对碳酸二乙酯的亲核进攻，造成了反应速率加快。

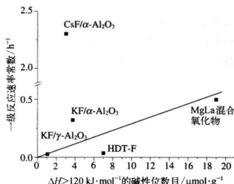


图 3.8.5 反应速率常数与强碱性位数目(CO_2 吸附焓＞120 kJ・mol^{-1})的关系

引自 B. Veldurthy, J.-M. Clances, F. Figueras, *J. Catal.*, **299**, 237 (2005), Fig. 5。

KF/Al_2O_3 作为碱被用于 Miyaura-Suzuki 偶联反应。Kabalka 等将 KF/Al_2O_3 负载 Pd^0，用于碘代苯与芳基硼酸偶联制备 4－甲基联苯的反应，373 K 反应4 h 产率达 88%～98%。[71] KF/Al_2O_3 作为载体负载 Pd 后用于 Miyaura-Suzuki 偶联，还有其他一些反应的例子已经报道。[72,73]

在强碱如叔丁醇钠存在下，Pd(0)/双磷复合物可催化卤代吡啶的胺化反应。KF/Al_2O_3 可作为强碱的替代物使用。在负载 Pd－双磷复合物的 KF/Al_2O_3 上各种卤代吡啶与胺的胺化反应在 350～373 K 就可进行。[74]

3.8.5 KNH_2/Al_2O_3

KNH_2/Al_2O_3 也是唯一一个碱性位不是表面氧原子或离子的固体碱，它在不饱和化合物的双键转移反应中表现出极佳的活性。[75,76]该催化剂是在研究通过碱金属氨溶液浸渍制备负载金属催化剂的过程中被发现的。在所制备的催化剂中，用 K 和 Na 氨溶液浸渍氧化铝得到的 $K(NH_3)/Al_2O_3$ 和 $Na(NH_3)/Al_2O_3$，经 400～600 K 预处理后对于碱催化反应表现出极高的活性。[77]该催化剂甚至在 201 K 时即可使 1－戊烯异构化反应得以进行。其活性远高于用气相沉积法制备的 Na/Al_2O_3。IR 光谱和 TPD 对 $K(NH_3)/Al_2O_3$ 活性物种的研究结果显示，$K(NH_3)/Al_2O_3$ 的活性物种是 Al_2O_3 上的 KNH_2。这一点被 Al_2O_3 上直接负载 KNH_2 制备的 KNH_2/Al_2O_3 具有极高活性所证实。下面会作具体介绍。

氧化铝和少量 Fe_2O_3(液氨中将 K 转化为 KNH_2 的催化剂)在反应器中 773 K 真空条件下加热 3 h，接着在氮气气氛下将一片金属钾放入反应器中。抽空后，将氨气液化并放入反应器中以溶解金属。由于溶剂化电子产生的蓝色约 10 min 内消失，表明形成了 KNH_2。1 h 后，将反应器加热至室温，除去大部分的氨气，然后再在真空条件下 573 K 加热 1 h。

催化活性与 KNH_2 负载量和加热处理的温度有关。图 3.8.6 表示的是 K 负载量对 201 K 时 2,3－二甲基－1－丁烯异构化反应催化活性的影响。[75]负载量低于 3 *wt*%时几乎

没有活性，这个量与表面 OH 基团的量相等，说明 Al_2O_3表面的 OH 基团与 KNH_2反应，所产生的 K 化合物没有活性。当负载量超过 3 *wt*%时活性增加，至 8～10 *wt*%时达到最大。图 3.8.7 表示的是 201 K 时 2，3－二甲基－1－丁烯异构化活性与抽空温度的关系。催化活性与加热温度密切相关，在 573 K 左右达到最大。在 673 K 活性迅速下降。虽然负载 KNH_2的氧化铝被用作碱催化剂，它使用前需在 338 K 低温下干燥。[78] 当然，对于许多碱催化的反应而言，KNH_2/Al_2O_3要表现出活性，573 K 高温下处理是必不可少的。

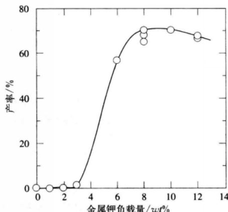


图 3.8.6 K 负载量与 201 K 时 KNH_2/Al_2O_3上 2，3－二甲基－1－丁烯(24 mmol)异构化反应催化活性的关系(反应时间：10 min，催化剂：63 mg)

引自 Y. Ono，T. Baba，*Catal. Today*，**38**，321 (1997)，Fig. 2。

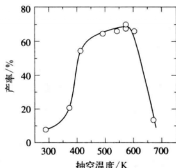


图 3.8.7 抽空温度对 201 K 时 KNH_2/Al_2O_3 上 2，3－二甲基－1－丁烯(24 mmol)异构化反应催化活性的影响(反应时间：10 min，催化剂：63 mg，K 负载量：8 *wt*% K)

引自 Y. Ono，T. Baba，*Catal. Today*，**38**，321 (1997)，Fig. 3。

KNH_2/Al_2O_3中的 NH_2基团与 H_2，CH_4，C_2H_6和 3－甲基－1－丁烯发生 H 交换。3－甲基－1－丁烯的 H 交换涉及双键转移。在双键转移过程中 3－甲基－1－丁烯的 H 原子会结合到催化剂的 NH_2基团中。

NH_2具有 H 交换能力，加上 600 K 以上 NH_2基团分解为 N_2和 H_2造成活性下降的事实，说明 NH_2基团的 N 原子充当了碱性位。N 原子从反应物中抽取 H^+ 形成阴离子中间体。这与大多数固体碱是 O 原子充当碱性位不同。

KNH_2/Al_2O_3对烯烃的双键异构化[77]、不饱和胺通过双键异构化转化为烯胺[79]、苯乙炔二聚[80]、三甲基硅基乙炔歧化[81]和二乙基硅烷与甲苯反应制二乙基苄基硅烷[82]也有活性。

参考文献

[1] J. Shen，R. D. Cortright，Y. Chen，J. A. Dumesic，*J. Phys. Chem.*，**98**，9067 (1994).

[2] H. Zou，X. Ge，J. Shen，*Thermochemica Acta*，**397**，81 (2003).

[3] S. Srinivasan, C. R. Narayanan, A. K. Datye, *Appl. Catal. A*, **132**, 289 (1995).
[4] P. Berteau, S. Ceckiewicz, B. Delmon, *Appl. Catal.*, **31**, 361 (1987).
[5] P. Berteau, M.-A. Kellens, B. Delmon, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **87**, 1425 (1991).
[6] E. A. Paukshtis, P. I. Soltanov, E. N. Yurchenko, K. Jiratova, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **47**, 2044 (1982).
[7] J.-C. Lavalley. A. Janin, J. Preud'homme, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **18**, 85 (1981).
[8] A. B. Mohammed Saad, O. Saur, Y. Wang, C. P. Tripp, B. A. Morrow, J.-C. Lavalley, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4620 (1995).
[9] T. Yamaguchi, Y. Wang, M. Komatsu, M. Ookawa, *Catal. Surv. from Jpn.*, **5**, 81 (2002).
[10] T. Yamaguchi, M. Ookawa, *Catal. Today*, **116**, 191 (2006).
[11] T. Yamaguchi, J.-H. Zhu, Y. Wang, M. Komatsu, M. Ookawa, *Chem. Lett.*, **26**, 989 (1997).
[12] T. Ito, J. H. Lunsford, *Nature*, **314**, 721 (1985).
[13] T. Ito, J.-X. Wang, C.-H. Lin, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5062 (1985).
[14] M. M. Abraham, Y. Chen, L. A. Boatner, R. W. Reynolds, *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 849 (1976).
[15] Y. Chen, H. T. Tohver, J. Narayan, M. M. Abraham, *Phys. Rev. B*, **16**, 5535 (1977).
[16] J. B. Lacy, M. M. Abraham, O. J. L. Boldu, Y. Chen, J. Narayan, H. T. Tohver, *Phys. Rev. B*, **18**, 4136 (1978).
[17] D. N. Olson, V. M. Orera, Y. Chen, M. M. Abraham, *Phys. Rev. B*, **21**, 1258 (1980).
[18] T. Matsuda, Y. Sasaki, H. Miura, K. Sugiyama, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **58**,1041 (1985).
[19] U. K. Diez, C. R. Apesteguia, J. I. Di Cosimo, *Catal. Today*, **63**, 53 (2000).
[20] T. Thomasson, O. S. Tyagi, H. Knözinger, *Appl. Catal. A*, **181**, 181 (1999).
[21] J. I. Di Cosimo, V. K. Ciez, C. R. Apesteguia, *Appl. Catal. A*, **137**, 149 (1996).
[22] E. L. Jablonski, I. M. J. Villella, S. C. Marina, S. R. deMignel, O. A. Salza, *Catal. Commun.*, **7**, 18 (2006).
[23] A. Z. Khan, E. Ruchenstein, *J. Catal.*, **143**, 1 (1993).
[24] T. Kanno, M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **66**, 3806 (1993).
[25] C. Trionfetti, I. V. Barich, K. Seshan, L. Lefferts, *Top. Catal.*, **39**, 191 (2006).
[26] R. Bal, B. B. Tope, T. K. Das, S. G. Hegde, S. Sivasanker, *J. Catal.*, **204**, 358 (2001).
[27] R. Bal, K. Chauhari, S. Sivasanker, *Catal. Lett.*, **70**, 75(2000).
[28] R. Bal, B. B. Tope, S. Sivasanker, *J. Mol. Catal.* A, **181**, 161 (2002).
[29] R. Bal, S. Sivasanker, *Appl. Catal. A*, **246**, 373 (2003).
[30] Y. Shimasaki, K. Ariyoshi, H. Kambe, H. Yano, S. Ugamura, *J. Mol. Catal. A*, **256**, 37 (2006).
[31] Y. Shimasaki, H. Yano, K. Ariyoshi, H. Kambe, *J. Mol. Catal. A*, **239**, 125 (2005).
[32] M. Ueshima, Y. Shimasaki, K. Ariyoshi, H. Yano, H. Tsuneki, *Proc. 10th Intern. Congr. Catal. Budapest*, 1992, p. 2447, Elsevier(1993).
[33] F. King, G. J. Kelly, *Catal. Today*, **73**, 75 (2002).
[34] G. J. Kelly, F. King, M. Kett, *Green Chem.*, **4**,392 (2002).
[35] L. B. Sun, F. N. Gu, Y. Chun, J. Yang, Y. Wang, J. H. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4978 (2008).
[36] L. B. Sun, Y. Chun, F. N. Gu, M. B. Yue, Q. Yu, Y. Wang, J. H. Zhu, *Mater. Lett.*, **61**, 2130 (2007).

[37] Z. Y. Wu, Q. Jiang, Y. M. Wang, H. J. Wang, L. B. Sun, L. Y. Shi, J. H. Xu, Y. Wang, Y. Chu, J. H. Zhu, *Chem. Mater.*, **18**, 4600 (2006).
[38] L. B. Sun, F. N. Gu, Y. Chun, J. H. Kou, J. Yang, Y. Wang, J. H. Zhu, Z. G. Zou, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **116**, 498 (2008).
[39] M. Zamora, T. Lopez, R. Gomez, M. Asomoza, R. Melendrez, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 828 (2005).
[40] M. Zamora, T. Lopez, R. Gomez, M. Asomoza, R. Melendrez, *Catal. Today*, **107** - **108**, 289 (2005).
[41] M. Zamora, T. Lopez, M. Asomoza, R. Melendrez, R. Gomez, *Catal. Today*, **116**, 234 (2006).
[42] A. Auroux, P. Artizzu, I. Ferino, V. Solinas, G. Leofanti, M. Padovan, G. Messina, R. Mansani, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **91**, 3263 (1995).
[43] Y. Wang, W. Y. Huang, Y. Chun, J. R. Xia, J. H. Zhu, *Chem. Mater.*, **13**, 670 (2001).
[44] F. Wang, T. Tsai, W. Lin, *Catal. Lett.*, **73**, 215 (2001).
[45] L. M. Weinstock, J. M. Stevenson, S. A. Tomellini, S. -H. Pan, T. Utne, R. B. Jobson, D. F. Reinhold, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3845 (1986).
[46] T. Ando, J. H. Clark, D. G. Cork, T. Hanafusa, J. Ichihara, T. Kimura, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1421(1987).
[47] T. Ando, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **90**, 9 (1994).
[48] T. Ando, S. J. Brown, J. H. Clark, D. G. Clark, T. Hanafusa, J. Ichihara, J. Miller, M. S. Robertson, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.* 2, 1133 (1986).
[49] T. Bada, A. Kato, H. Takahashi, F. Toriyama, H. Handa, Y. Ono, H. Sugisawa, *J. Catal.*, **176**, 488 (1998).
[50] H. Handa, T. Bada, H. Sugisawa, Y. Ono, *J. Mol. Catal. A*, **134**, 171 (1998).
[51] H. Kabashima, H. Tsuji, S. Nakata, Y. Tanaka, H. Hattori, *Appl. Catal. A*, **194** - **195**, 227 (2000).
[52] J. -M. Clacens, D. Genuit, L. Delmotte, A. Garcia-Ruiz, G. Bergeret, R. Montiel, J. Lopez, F. Figueras, *J. Catal.*, **221**, 483 (2004).
[53] F. Figueras, J. Lopez, J. Sanchez-Valente, T. T. H. Vu, J. -M. Clacens, J. Palomeque, *J. Catal.*, **211**, 144 (2002).
[54] B. Veldurthy, J. -M. Clances, F. Figueras, *J. Catal.*, **299**, 237 (2005).
[55] B. Veldurthy, J. -M. Clances, F. Figueras, *Eur. J. Org. Chem.*, **18**, 1972 (2005).
[56] J. -M. Clacens, D. Genuit, B. Veldurthy, G. Bergeret, L. Delmotte, A. Garcia-Ruiz, F. Figueras, *Appl. Catal. B*, **53**, 95 (2004).
[57] J. H. Clark, *Chem. Rev.*, **80**, 429 (1980).
[58] J. H. Clark, J. M. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 498 (1977).
[59] T. Ando, J. Yamawaki, *Chem. Lett.*, **8**, 45 (1979).
[60] J. Yamawaki, T. Ando, *Chem. Lett.*, **8**, 755 (1979).
[61] F. Texier-Boullet, D. Villemin, M. Ricard, H. Moison, A. Foucaud, *Tetrahedron*, **41**, 1259 (1985).
[62] D. Villemin, *Chem. Ind.* (London), 166 (1985).
[63] J. Yamawaki, T. Kawata, T. Ando, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **56**, 1885 (1983).
[64] P. Laszlo, P. Pennetreau, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2645 (1984).

[65] D. Villemin, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 1092 (1983).
[66] J. H. Clark, D. G. Cork, M. S. Robertson, *Chem. Lett.*, **12**, 1145 (1983).
[67] D. Villemin, M. Ricard, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1059 (1984).
[68] J.-M. Melot, F. Texier-Boullet, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 493 (1986).
[69] C. G. Rao, *Synth. Comm.*, **12**, 177 (1982).
[70] T. Tsuji, H. Kabashima, H. Kita, H. Hattori, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **56**, 363 (1995).
[71] G. W. Kabalka, R. M. Pagni, C. M. Hair, *Org. Lett.*, **1**, 1423 (1999).
[72] D. Villemin, F. Caillot, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 637 (2001).
[73] B. Basu, P. Das, M. H. Bhuiyan, S. Jha, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 3817 (2003).
[74] B. Basu, S. Jha, N. K. Mridha, M. H. Bhuiyan, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 7967 (2002).
[75] Y. Ono, T. Baba, *Catal. Today*, **38**, 321 (1997).
[76] B. Bouri, J. A. Dadeh, P. Pumpf, C. R, Hebd, *Seances Acad. Sci. Ser. C*, **267**, 167 (1968).
[77] T. Baba, H. Hatada, Y. Ono, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **90**, 187 (1994).
[78] A. J. Hubert, *J. Chem. Soc.*, (*C*), 975 (1968).
[79] H. Handa, T. Bada, H. Yamada, T. Takahashi, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **44**, 119 (1997).
[80] T. Baba, A. Kato, H. Handa, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **47**, 77 (1997).
[81] T. Baba, A. Kato, H. Takahashi, F. Toriyama, H. Handa, Y. Ono, *J. Catal.*, **176**, 488 (1998).
[82] T. Baba, A. Kato, H. Yuasha, F. Toriyama, H. Handa, Y. Ono, *Catal. Today*, **44**, 271 (1998).

3.9 负载碱金属的金属氧化物和碳材料

在某些金属氧化物中添加碱金属可产生强碱性位。1995 年 Pines 报道 Al_2O_3在用 Na 修饰后对于烯烃的双键转移反应有很好的活性。[1]这是有关固体碱催化剂最早的报道之一。随后出现了许多描述不同类型氧化物和碳中添加碱金属的文献报道。这些氧化物包括 Al_2O_3,SiO_2,MgO,CaO 和沸石。不同类型的碳材料也被用于进行金属修饰。所有情况下都观察到了碱性位的产生或增加。对于碱性位的产生或增加而言,添加碱金属比碱金属离子更有效。由添加碱金属而形成碱性位的机理与添加碱金属离子的不同。

碱金属修饰的沸石在 4.2.3 节中讨论。

3.9.1 碱金属修饰的催化剂的制备

金属氧化物和碳进行碱金属修饰可以有几种不同的方法。常用的有三种。第一种是将金属氧化物暴露在碱金属的蒸气中。预先干燥的金属氧化物或碳和碱金属一起放在一容器内,加热至略高于碱金属熔点的温度以产生碱金属蒸气。金属氧化物或碳暴露在碱金属的蒸气中。第二种方法也是让金属氧化物暴露在碱金属的蒸气中,但蒸气是在真空条件下由碱金属叠氮化合物分解产生。碱金属叠氮化合物分解产生碱金属蒸气和氮气。第三种方法是用碱金属叠氮化合物的醇溶液浸渍金属氧化物,随后在真空条件下或在惰性气体气氛中控制分解叠氮化合物。另外一种方法是浸渍碱金属的液氨

溶液。

上述三种添加碱金属的方法还有很多的变种。下面描述的制备固体强碱 Na/NaOH/Al_2O_3的方法就是一个例子。[2] 583～593 K 时在搅拌情况下把 5 g NaOH 分步加到 30 g 经焙烧的 γ-Al_2O_3中，期间通 N_2以去除生成的水蒸气。继续搅拌 3 h 至形成白色固体。然后加入 1.2 g 金属 Na，在相同的温度下继续搅拌 1 h，最终形成淡蓝色的固体。

必须指出的是此时在金属氧化物表面的碱金属状态不一定是金属态。大多数情况下所加入的碱金属变为离子态。

3.9.2　碱金属的状态

在 20 世纪 50 年代发表的文献中，加到载体上的碱金属都被认为处于金属态。相关的催化反应用金属催化作了很好的解释。之后，光谱测量发现碱金属已转变为离子态。

金属 Na 修饰的 MgO 在 ESR 谱上出现 $g = 2.004$ 的峰，归属为被捕获在氧空位中的电子所形成的 F^+ 中心。[3] 该电子是由金属 Na 释放，Na 本身变成了 Na^+。ESR 峰强度随 Na 加入量增大而增加，直至最大。继续增加 Na 加入量 ESR 峰的强度减弱。F^+ 中心得到一个电子形成反磁性的 F 中心，即捕获有两个电子的氧空位。Na 加入到 MgO 所产生的强碱性位被认为是邻近 Mg^{2+}-[e](F^+ 中心)或 Mg^{2+}-[ee](F 中心)的 O^{2-} 离子，后面会具体讨论。

用^{23}Na MAS NMR 研究了由 α-和 γ-Al_2O_3添加 NaOH 和金属 Na 得到的 Na/NaOH/Al_2O_3上 Na 的状态。[4] 对碱催化反应没有活性的 Na/NaOH/α-Al_2O_3出现了 $\delta =$ 1 133 的金属 Na 的峰，而 Na/NaOH/γ-Al_2O_3只有一个 $\delta = 30$ 的峰，对应于 Na^+ 离子。即使增加金属 Na 的量，Na/NaOH/γ-Al_2O_3表面所有 Na 物种都是离子化的。（见图 3.9.1）

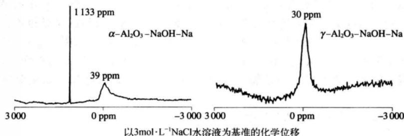


图 3.9.1　α-Al_2O_3-NaOH-Na(左)和 γ-Al_2O_3-NaOH-Na(右)的^{23}Na MAS NMR 谱

引自 G. Suzukamo, M. Fukao, T. Hibi, K. Tanaka, M. Minobe, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **108**, 649 (1997), Fig. 2。

3.9.3　碱性位的强度

利用指示剂法、CO_2-TPD、XPS 的 O_{1s}和对碱催化反应的催化性能等方法测定了由碱金属修饰而产生的碱性位的强度。

Kijeński 和 Malinowski 测量了 MgO、负载 NaOH 的 MgO(NaOH/MgO)和负载金属

Na 的 MgO(Na/MgO)上碱性位的强度。[5]样品的最大碱强度 MgO 和 NaOH/MgO 为 $27<H_-<33$，Na/MgO 为 $H_->35$，所有 MgO 样品经过 823 K 氩气气氛中预处理。负载碱金属对提高碱强度更有效。Gorzawski 和 Hoelderich 制备了 Na/NaOH/Al_2O_3 和 Na/NaOH/MgO 样品，并用指示剂法测量了它们的碱强度。Al_2O_3 和 MgO 的碱强度都是 $9.3<H_-<15$，而 Na/NaOH/Al_2O_3 和 Na/NaOH/MgO 的碱强度都是 $35<H_-<37$。[6]

CO_2-TPD 结果表明负载金属 Na 的 Al_2O_3 的碱性位强度高于负载 Na^+ 离子的 Al_2O_3。在负载 Na^+ 离子的 Al_2O_3 上负载金属 Na 可以产生更多的强碱性位。图 3.9.2 是这三个样品的 CO_2-TPD 图谱。[7]

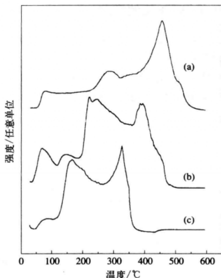


图 3.9.2　样品(a) Na/NaOH/γ-Al_2O_3，(b) Na/γ-Al_2O_3 和(c) NaOH/γ-Al_2O_3 的 CO_2-TPD 图谱

引自 H.-J. Kim, B.-S. Kang, M.-J. Kim, Y.-M. Park, D.-K. Kim, J.-S. Lee, K.-Y. Lee, *Catal. Today*, **93-95**, 315 (2004), Fig. 4。

XPS 的 O_{1s} 结合能也支持上述三个碱修饰的 Al_2O_3 样品的碱强度次序。[7]按 Al_2O_3，NaOH/Al_2O_3，Na/Al_2O_3 和 Na/NaOH/Al_2O_3 的次序，XPS 峰向低结合能移动，说明按此次序碱强度增加(见图 3.9.3)。Suzukamo 等报道了同样的 O_{1s} 结合能顺序。[4]

CO_2-TPD 也证实负载碱金属后 MgO 的碱性位增加。[8]

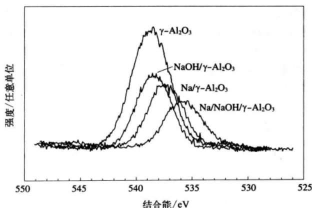


图 3.9.3　O_{1s} 轨道的 XPS 分析

引自 H.-J. Kim, B.-S. Kang, M.-J. Kim, Y.-M. Park, D.-K. Kim, J.-S. Lee, K.-Y. Lee, *Catal. Today*, **93-95**, 315 (2004), Fig. 3。

3.9.4　碱性位的模型

根据 3.9.2 节中描述的 ESR 测量结果[3]，Matsuhashi 等对 MgO 添加碱金属后强碱性位的产生提出了一个模型，见图 3.9.4。当一个碱金属吸附在表面，它会释放出一个电子变成碱金属离子。所释放的电子被次表面的单个氧空位所捕获形成一个电子（F^+ 中心）或一对电子（F 中心）。邻近 F^+ 中心或 F 中心的（111）面上存在的三个 O^{2-} 离子即是强碱性位。

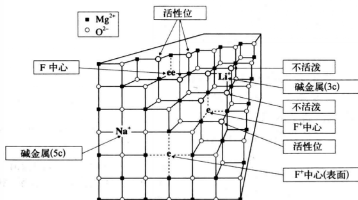


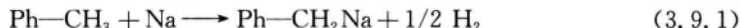
图 3.9.4　负载碱金属的 MgO 上超强碱性位的模型

引自 H. Matsuhashi, M. Oikawa, K. Arata, *Langmuir*, **16**, 8201 (2000), Fig. 7。

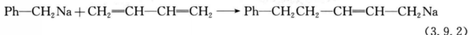
3.9.5　催化性能

A. 负载碱金属的 MgO 和 CaO

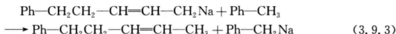
很早以前就考察过 Na/CaO 催化体系在丁二烯与烷基芳烃的加成反应中的表现，以研究碱金属负载对碱土金属氧化物的影响。[9] 对于丁二烯与甲苯的加成，负载金属 Na 和金属 K 的 CaO 上 364～366 K 就生成 5-苯基-2-戊烯，发生了侧链烷基化。反应被认为是通过金属 Na 对甲苯的金属化作用形成苄基钠引发的，苄基钠与丁二烯进行 1,4-加成，随后发生金属转移反应。在所提出的机理中，CaO 表面的金属 Na 是活性组分，没有考虑碱性位的参与。



$$\mathrm{Ph{-}CH_3 + Na \longrightarrow Ph{-}CH_2Na + 1/2\ H_2} \qquad (3.9.1)$$



$$\mathrm{Ph{-}CH_2Na + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow Ph{-}CH_2CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Na} \qquad (3.9.2)$$



$$\mathrm{Ph{-}CH_2CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Na + Ph{-}CH_3 \longrightarrow Ph{-}CH_2CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3 + Ph{-}CH_2Na} \qquad (3.9.3)$$

早期文献中提出的想法是加入到金属氧化物中的碱金属直接参与反应，但现在越来越多人认为在碱金属修饰的金属氧化物上碱金属加入后产生的碱性位是反应的活性位。

金属 Na 修饰后产生的碱性位被认为参与了 473 K 时甲酸甲酯分解成 CO 和 H_2 的反应[10]，金属 K 修饰的 MgO 上 483 K 时由等量丙烯和乙烯组成的混合物变为戊烯和庚烯的反应也一样。[11]金属 Na 修饰的 MgO 上 3-甲基-1-丁烯双键异构化反应的高活性也被归因于金属 Na 对 MgO 修饰而产生的 F^+ 或 F 中心附近(111)面上存在强碱性位(晶格 O^{2-})。[12]

Kijeński 和 Malinowski 报道 Na 蒸气修饰的 MgO 对于 298 K 时 1-戊烯和 1-己烯的双键异构化具有很高的活性。他们提出了两种机理：碱性位参与的离子型机理和电子给体参与的自由基型机理。[13]

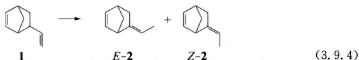
Kijeński 等研究了诸如甲苯、乙苯、异丙苯和二甲苯等芳烃与乙烯和丙烯的侧链烷基化反应。[14]根据反应物吸附态的 ESR 结果和自由基捕获剂 TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基)对催化剂中毒实验，他们提出活性位是金属 K 修饰 MgO 而产生的 F^+ 中心，而非碱性位。

B. 负载碱金属的 Al_2O_3

1955 年 Pines 等报道了负载金属 Na 的 Al_2O_3 对于 1-丁烯和 1-葵烯的双键异构化，以及柠檬烯脱氢变 *p*-甲基异丙基苯的反应具有很高的活性。[1]反应被认为通过负碳离子中间体进行。这篇文章引发了固体碱研究的热潮。随后 Pines 等报道了金属 Na 修饰的 Al_2O_3 对于 1-戊烯异构化[15]以及烷基芳烃如甲苯、异丙苯、二甲苯和二氢化茚与乙烯的侧链烷基化反应[16]具有很高的活性。O'Grady 等报道了碱金属修饰的 Al_2O_3 对于 1-丁烯的双键异构化具有高活性[17,18]，甚至在 213 K 反应就可以进行。

碱金属修饰的 Al_2O_3 还被用于其他的一些反应，如乙烯加氢、H_2-D_2 交换[19]和共轭二烯加氢变单烯烃。直到 20 世纪 70 年代，分散在 Al_2O_3 上的碱金属仍被认为是反应的活性位。

Suzukamo 等制备了一个强碱催化剂 $Na/NaOH/Al_2O_3$，方法见 3.9.1 节。该催化剂对于 5-乙烯基二环[2.2.1]-2-庚烯 **1** 异构化生成 5-亚乙基二环[2.2.1]-2-庚烯 **2** 的反应十分有效，后者 **2** 是乙烯-丙烯合成橡胶重要的第三共聚用单体，在实际工业过程中使用。反应在 243 K 即可进行完全。[2,4,21]



(3.9.4)

$Na/NaOH/Al_2O_3$ 在 4-甲基-1-戊烯的双键异构化、2,3-二甲基-1-丁烯变 2,3-二甲基-2-丁烯以及黄樟脑变异黄樟脑的反应中也表现出高活性。

而且 $Na/NaOH/Al_2O_3$ 也是烷基苯(如异丙苯、甲苯和乙苯)与烯烃(如乙烯和丙烯)进行侧链烷基化反应的有效催化剂。对于这些侧链烷基化反应，$K/KOH/Al_2O_3$ 比 $Na/NaOH/Al_2O_3$ 更活泼。异丙苯与乙烯的反应在 313 K 即可进行。

虽然加到 $NaOH/Al_2O_3$ 的是金属 Na，但 $Na/NaOH/Al_2O_3$ 中 Na 的状态并非金属态而是离子态，3.9.2 节中所描述的 ^{23}Na MAS NMR 结果证实了这一点。XPS 观察到 K/

KOH/Al_2O_3的O_{1s}结合能要低于$Na/NaOH/Al_2O_3$的，说明前者表面的 O 更富电子，与侧链烷基化的活性相对应。因此，可以认为$Na/NaOH/Al_2O_3$上的活性位是在Al_2O_3中添加 Na 和 NaOH 后产生的表面碱性 O 原子。

Seki 等用浸渍NaN_3随后分解的方法制备了金属 Na 修饰的介孔Al_2O_3，测量了它对于 2,3-二甲基-1-丁烯双键转移变为 2,3-二甲基-2-丁烯以及 α-蒎烯变为 β-蒎烯[22]反应的催化活性。因为强碱性位的产生，前一个反应中得到了高活性。后一个反应中选择性很高，这是由于酸性位得到了抑制。

C. 负载碱金属的碳

Foley 研究小组通过将孔径分布集中于 0.5 nm 和比表面约 1 000 $m^2 \cdot g^{-1}$的碳分子筛暴露于金属 Cs 蒸气中制备了金属 Cs 修饰的纳米多孔碳催化剂。[23]得到的材料对于 273 K 时 1-丁烯异构化和 423 K 时甲苯与丙烯的侧链烷基化具有很高的活性。[24] 1-丁烯异构化反应中产物的顺/反比值高达 9，说明反应通过烯丙基负碳离子中间体进行。在侧链烷基化反应中异丁基苯与正丁基苯的高比值也说明反应是负离子机理而非自由基机理。[25]对于 423～623 K 温度下苯耦联制联苯，苯的阴离子自由基被认为是中间体。[26]

同样的催化剂暴露于空气中发生氧化后，对于丙酮与异佛尔酮的醛醇缩合的催化活性增加[27]，形成了晶体 CsOH。该催化剂的活性要远高于用 CsOH 溶液浸渍的碳分子筛。

参考文献

[1] H. Pines, J. A. Vesely, V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 347 (1955).

[2] G. Suzukamo, M. Fukao, M. Minobe, *Chem. Lett.*, **16**, 585 (1987).

[3] H. Matsuhashi, M. Oikawa, K. Arata, *Langmuir*, **16**, 8201 (2000).

[4] G. Suzukamo, M. Fukao, T. Hibi, K. Tanaka, M. Minobe, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **108**, 649 (1997).

[5] J. Kijeński, S. Malinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74**, 250 (1978).

[6] H. Gorzawski, W. F. Hoelderich, *J. Mol. Catal. A*, **144**, 181 (1999).

[7] H.-J. Kim, B.-S. Kang, M.-J. Kim, Y.-M. Park, D.-K. Kim, J.-S. Lee, K.-Y. Lee, *Catal. Today*, **93-95**, 315 (2004).

[8] T. Kanno, M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **66**, 3806(1993).

[9] G. G. Eberhardt, H. Peterson, *J. Org. Chem.*, **30**, 82 (1965).

[10] T. Ushikubo, H. Hattori, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **13**, 649 (1984).

[11] N. Sun, K. Klabunde, *J. Catal.*, **185**, 506 (1999).

[12] H. Matsuhashi, K. Arata, *J. Phy. Chem.*, **99**, 11178 (1995).

[13] J. Kijeński, S. Malinowski, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **3**, 343 (1975).

[14] J. Kijeński, P. Radomski, E. Fedoryńska, *J. Catal.*, **203**, 407 (2001).

[15] W. O. Haag, H. Pines, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 387 (1960).

[16] H. Pines, J. A. Vesely, V. N. Ipatief, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 554 (1955).

[17] T. M. O'Grady, R. M. Alm, M. C. Hoff, *Preprints, Meeting, Am. Chem. Soc.*, (*Pet. Div.*), *136th*, *Atlantic City*, *New Jersey*, 4 (1959) B65, Cited in [18].

[18] H. Pines, W. M. Stalick, in: *Base-Catalyzed Reactions of Hydrocarbons and Related Compounds*,

Chap. 2, p. 25, Academic Press (1977).
[19] S. E. Voltz, *J. Phys. Chem.*, **61**, 756 (1957).
[20] A. J. Hubert, *J. Chem. Soc.*, *C*, 2149 (1967).
[21] G. Suzukamo, M. Fukao, T. Hibi, K. Tanaka, K. Chikaishi, in: *Acid-Base Catalysis*, (ed. K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi, T. Tanaka), p. 405, Kodansha-VCH (1989).
[22] T. Seki, S. Ikeda, M. Onaka, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **96**, 121 (2006).
[23] H. C. Foley, *Micropor. Mater.*, **4**, 407 (1995).
[24] M. G. Stevens, H. C. Foley, *Chem. Commun.*, 519 (1997).
[25] M. G. Stevens, M. R. Anderson, H. C. Foley, *Chem. Commun.*, 413 (1999).
[26] M. G. Stevens, K. M. Sellers, S. Subramoney, H. C. Foley, *Chem. Commun.*, 2679 (1998).
[27] M. G. Stevens, D. Chen, H. C. Foley, *Chem. Commun.*, 275 (1999).

第四章

4

固体碱催化剂的制备和催化性能

——Ⅱ. 特殊的固体碱材料

4.1 水滑石和由水滑石制备的混合氧化物

水滑石和相关的材料是非常重要的催化剂和催化剂前驱体。有几位作者曾对其合成、结构和催化应用方面的研究进行过综述。[1~3]对水滑石的催化方面的研究也有综述。[4,5]

4.1.1 水滑石的结构

水滑石是一种天然矿，其组成近似为 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$。水滑石的结构由带正电的类水镁石氢氧化物层和带负电的夹层组成。在水镁石中，镁阳离子与周围羟基呈八面体配位，每个八面体共用一条边组成片层。水镁石中部分镁离子被 Al^{3+} 离子同晶取代成为水滑石。天然水滑石中，CO_3^{2-} 存在于层间。

水滑石的组成可以通过不同方式来调变。其中 Mg/(Mg+Al)比 x 是可变的，因此水滑石的组成可表示为 $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}[CO_3^{2-}]_{x/2} \cdot nH_2O$，$x$ 的值可以从约 0.1 到 0.34。[6,7]这种材料常常被称为层状复合氢氧化物。在合成时，Mg 可以被 Zn，Fe，Co，Ni 和 Cu 同晶取代，而 Al 可以被 Cr，Fe，In 所代替。

层间的阴离子 CO_3^{2-} 也可以被许多其他阴离子所取代，下面会有讨论。层间距的大小取决于层间阴离子以及层与阴离子间静电作用的状态。改性后的水滑石一般被称为类水滑石材料。

一种层状复合氢氧化物，$[Al_2Li(OH)_6]_2CO_3$ 也可以作为制备 Al_2O_3-Li_2O 混合氧化物的前驱体，该混合氧化物对于各种碱催化反应具有很好的催化活性。[8,9]

对于碱催化剂而言，带有 CO_3^{2-} 离子的 Mg，Al 水滑石是使用最多的原材料。本节讨论的就是这类材料，除非有明确说明。

4.1.2 水滑石的合成

对合成水滑石类材料的各种方法进行过综述。[2,10]最常见的方法是共沉淀加上水热处理。为了得到颗粒大小均匀可控的样品，常常利用尿素水解进行均相沉淀的方法。[11~16] Abelló 等提出了一种连续生产水滑石的方法(在线的分散-沉淀法)。[17]溶胶-凝胶也是一种非常有用的方法。[18~21] Greenwell 等比较了共沉淀法、尿素法、溶胶-凝胶法对样品形貌、晶粒尺寸以及丙酮醛醇缩合反应催化活性的影响。[16]以下是几种典型制备方法的实例。

A. 共沉淀法[22]

含0.3 mol $MgCl_2 \cdot 6H_2O$和0.1 mol $AlCl_3 \cdot 6H_2O$的水溶液，与含0.8 mol NaOH和0.02 mol Na_2CO_3的水溶液在强烈搅拌下慢慢混合，维持pH在8到10之间，温度为343±5 K。形成的沉淀在母液中原来温度下搅拌老化15 h，然后洗涤至无氯离子。产物在313 K干燥。所得样品含Cl^-和CO_3^{2-}作为电荷平衡的阴离子。

用Na_2CO_3溶液对Cl^-离子进行交换，具体为2 g干燥样品分散在1.5×10^{-3} mol·L^{-1}的Na_2CO_3溶液中，343 K搅拌2 h，然后过滤、洗涤、313 K干燥。为了达到更高的交换度，以上操作可重复一次。

为了提高结晶度常常采用老化和水热处理。[2,23]微波辐照可大大缩短老化时间。[24~26]微波辐照还会改变样品的织构性质，提高其比表面。[26]

为了获得性能更好的固体碱催化剂，用CO_3^{2-}交换沉淀中的Cl^-是必需的，因为焙烧后残存的Cl^-会大大减少样品对CO_2的吸附量和对碱催化反应的活性。[18,22,27]对CO_2的吸附能力和吸附热的测定可以证实混合氧化物中Cl^-的影响。[28]在水滑石原料中出现Cl^-也会降低再水合水滑石的催化活性。[18]因此，常常用金属硝酸盐替代金属氯化物。

B. 溶胶-凝胶法[18]

0.15 mol四乙氧基镁溶解在乙醇中，加HCl或HNO_3水解，溶液在353 K搅拌下回流。然后慢慢加入另一种含有一定量乙酰丙酮铝的乙醇/丙酮(1:1)溶液，Mg^{2+}/Al^{3+}比保持在3～6，用NH_4OH调节pH到10。慢慢加入与Mg^{2+}等摩尔的水，溶液在353 K回流17 h至凝胶形成。把凝胶放入10^{-1} mol·L^{-1}的Na_2CO_3水溶液中搅拌，交换HCl带来的Cl^-。样品用去离子水反复洗涤，然后再在353 K干燥过夜。

4.1.3　水滑石的热分解

对水滑石的热分解进行过详细的研究。在473 K以下，仅失去间隙水。虽然XRD结果显示脱水后样品保持层状结构，但^{27}Al MAS NMR表明在此温度下出现了相当量的四面体配位的Al。在500 K左右，水镁石开始脱羟基。在523～673 K，随着脱羟基的发生，样品失去更多的水，同时失去二氧化碳。在623～973 K焙烧，形成固溶体中可能含有Al的方镁石(MgO)(见图4.1.1)。[29]在1 273 K焙烧，XRD显示出现了$MgAl_2O_4$和方镁石，而$MgAl_2O_4$是不能通过再水合变回到水滑石结构的。

SEM结果显示方镁石相保留了原水滑石的形貌，说明在热分解过程中水和二氧化碳是通过表面的孔离开的。[30]

^{27}Al MAS NMR结果显示合成的水滑石只有一个对应于八面体配位铝的峰(+10 ppm)，当样品加热到723 K时，除了方镁石中的八面体配位铝外，出现了75 ppm的肩峰，对应于四面体配位的铝。[30~32]

XPS结果显示焙烧后样品表面的Mg/Al比低于体相，表明Al并非随机分布而是在表面附近富集。[33]这些发现说明铝酸镁物种处于方镁石型$MgO-Al_2O_3$固溶体的外表面。因此，在研究水滑石焙烧样品的表面性质时不能忽略表面物相的影响。

合成水滑石的比表面约50 $m^2\cdot g^{-1}$，焙烧后比表面增加，在723～773 K时达到最大

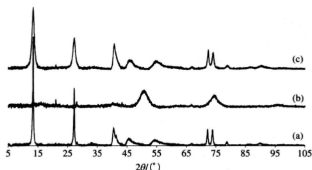


图 4.1.1 样品的 XRD 图谱

(a) 合成的水滑石，(b) 723 K 焙烧的水滑石，(c) 在水中再水合的水滑石
引自 F. Winter, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Mol. Catal. A*, **219**, 273 (2004), p. 275, Fig. 2。

值(200～270 $m^2 \cdot g^{-1}$)。用溶胶-凝胶方法得到的水滑石来制备混合氧化物，其比表面比共沉淀法得到的高 10%～25%。[19]

4.1.4 焙烧水滑石的再水合

虽然水滑石通过焙烧转变为方镁石结构，但这个转化是可逆的，只要焙烧温度的上限不超过 773～873 K。[29,30,34]

XRD 结果显示对焙烧样品进行水合处理可以重新形成原有的结构(见图 4.1.1)。[29]此现象就是大家熟知的记忆效应。当焙烧样品暴露在空气或液体水中进行再水合后，^{27}Al MAS NMR 图谱上只有一个对应于八面体配位铝的峰，表明已恢复了原有的结构。[32]

再水合可以直接将焙烧的水滑石暴露在含水蒸气的氮气中，也可以将样品浸在脱除了碳酸根的水中。再水合的速度取决于焙烧温度和再水合温度。[35]恢复结构的水滑石层间含 OH^- 离子。当再水合在空气中或在未脱除碳酸根的水中进行时，层间含 CO_3^{2-} 离子。

利用记忆效应可以将不同的阴离子引入层间。[36]当焙烧后的水滑石在含有某种阴离子的水溶液中再水合时，重新形成的水滑石结构的层间会带有该阴离子。利用此方法，可以把大的阴离子如对甲苯磺酸根离子和多酸阴离子$(V_{10}O_{28})^{6-}$或$(Mo_7O_{24})^{6-}$引入层间。

4.1.5 层间引入阴离子

在层间引入阴离子主要有四种方法：A. 合成；B. 阴离子交换；C. 结构重建(记忆效应)和 D. 化学反应。

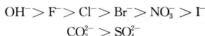
A. 通过合成

通过在合成步骤中使用含所需阴离子的化合物可以将该阴离子引入到层间。用这种

方法引入的阴离子包括 CO_3^{2-}，Cl^-，NO_3^-，ClO_4^-、$^-OCO(CH_2)_{12}COO^-$，对苯二酸盐和醇盐。如果要制备非 CO_3^{2-} 插入的水滑石，必须避免样品在空气中暴露，并在合成中使用脱碳酸的水，因为 CO_2 很容易以碳酸根形式进入样品中。

B. 通过离子交换

水滑石和类水滑石材料是阴离子交换剂。不同阴离子的稳定性次序近似如下[37]：



$$OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$$
$$CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$$

多电荷的阴离子要比单电荷的更加稳定。复合阴离子如 $Fe(CN)_6^{3-}$，$Fe(CN)_6^{4-}$，$Co(CN)_6^{3-}$，$NiCl_4^{2-}$，多酸离子和烷基苯磺酸离子也可以通过离子交换方法引入。

$^tBuO^-$ 离子可以通过用 0.1 mol · L^{-1} 叔丁氧基钾的 THF 溶液交换层间的 NO_3^- 来引入。[38,39]这个材料对碱催化反应有非常好的活性，下面会具体描述。

C. 在重建条件下

很多阴离子可以利用记忆效应引入水滑石结构的层间。对碱催化而言，此方法最重要的应用是从纯水中引入 OH^- 离子。F^- 离子也可以从 KF 水溶液引入。[40]强碱性的 $^tBuO^-$ 离子和异丙基铵离子的引入则可以通过把焙烧的水滑石分别加入到 KO^tBu 和二异丙基胺锂的 THF 溶液中来实现。[41,42] L-脯氨酸阴离子也可以利用记忆效应引入到水滑石层间。[43,44]

D. 通过化学反应

在水滑石层间引入卤素离子可以通过与卤代烷反应来实现。$Zn_2Cr(OH)_6I \cdot 2H_2O$（或 $Zn_2Cr(OH)_6Br \cdot 2H_2O$）中 I^-（或 Br^-）可以通过与液相（363 K）和气相（423 K）的溴代烷（或碘代烷）反应被 Br^-（或 I^-）所替代。[45] 图 4.1.2 表示的是 $Mg_6Al_2(OH)_{16}Cl_2$ 和卤代烷的反应。[46] 反应为 1 g 水滑石（Cl^- = 3.3 mmol）和 33 mmol 卤代烷在 353 K 甲苯溶液中进行。对于溴代苯，30 min 后 92% 的 Cl^- 被 Br^- 取代。取代的速度取决于烷基基团，次序为异丁基＜异丙基＜丁基≈丙基≪苯基。取代速度还与溶剂有关：DMSO＞DMF＞甲苯。这个次序大体上与卤代烷在亲核取代中的反应速度一致。由于溴代苯不能进入层间，反应只在层的边缘进行。由反应速率与烷基基团的关系说明反应决速步骤是层边缘的反应，而不是阴离子的层间扩散。利用这

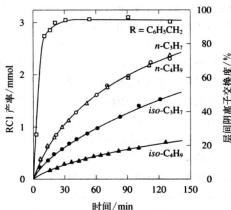


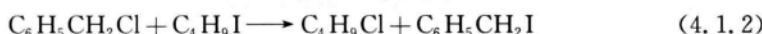
图 4.1.2　带 Cl^- 水滑石与溴代烷的反应随时间的变化

引自 T. Matsui, E. L. Salinas, E. Suzuki, Y. Ono, *Trans. Mater. Res. Soc., Jpn.*, **15A**, 145 (1994)。

些现象，含卤素离子的水滑石可以用作卤代反应的催化剂。[47,48]



$$C_6H_5CH_2Cl + C_4H_9Br \longrightarrow C_4H_9Cl + C_6H_5CH_2Br \quad (4.1.1)$$



$$C_6H_5CH_2Cl + C_4H_9I \longrightarrow C_4H_9Cl + C_6H_5CH_2I \quad (4.1.2)$$

用氯苯取代水滑石中的 CN^- 离子可形成苯乙腈。[49]层间的含氯配体 $[NiCl_4]^{2-}$ 也可以通过与 DMF 中的 C_4H_9Br 反应被完全取代，形成 $[NiBr_4]^{2-}$ 和 C_4H_9Cl。[50]

4.1.6 类水滑石材料用作碱催化剂

水滑石作为碱催化剂被广泛用于有机反应。由水滑石制备的碱催化剂可分为两类。第一类，催化剂保持水滑石的层状结构，虽然层间阴离子可替换。第二类，催化剂是混合氧化物，由焙烧水滑石结构的材料制备得到。

A. 合成水滑石的催化

对于很多反应来说，合成得到的水滑石并无催化活性，而由它得到的混合氧化物的活性则要比合成水滑石高很多。但在一些特定的反应中，却观察到合成水滑石的高活性。

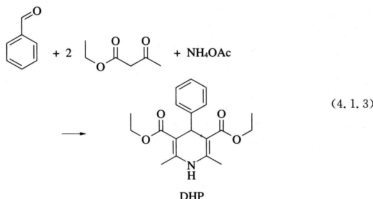
Constantino 和 Pinnavaia 研究了水滑石 $[Mg_{2.34}Al(OH)_{6.68}](CO_3)_{0.5} \cdot 2.6H_2O$ 在 He 气氛中不同温度处理 2 h 后对于 2-甲基-3-丁烯-2-醇(MBOH)的反应活性[51]，结果见表 2.5.8。所有样品上反应的产物都是丙酮和乙炔，这表明催化剂为碱性(见 2.5.4 节)。423 K 时所有样品上 MBOH 的转化率都很高。但是，353 K 时的反应结果清楚地表明在低于水滑石结构破坏温度(≤523 K)下活化的样品的活性比 723 K 得到的混合氧化物的活性要高一个数量级。层间水的脱除对活性影响巨大。此结果表明脱水水滑石的碱性位与由水滑石得到的混合氧化物的碱性位在本质上是完全不同的。

用尿素水解的方法制备了一种 Ni-Al 类水滑石，研究了其对于 Knoevenagel 缩合反应的催化活性。[14]当样品在 423 K 干燥后，其组成为 $[Ni_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2](CO_3)_{0.135}$，333 K 无溶剂条件下能催化脂肪醛和芳香醛与氰基乙酸乙酯或丙二腈的反应。但是，该样品对于苯甲醛与丙二酸二甲酯($pK_a=13$)的缩合反应没有活性。用指示剂法测得样品的碱强度约为 $H_-=11\sim11.8$。这些结果表明合成的 Ni-Al 水滑石的碱强度要弱于由 Mg-Al 水滑石焙烧制备的混合氧化物。

合成水滑石对于 2-甲基环己烷-1,3-二酮、2-乙酰环戊酮、2-乙酰环己酮 Michael 加成变甲基乙烯酮的反应有活性。[31]催化活性与材料的 Mg/Al 比有关。焙烧的样品对上述加成反应也有活性。但对于给体酸性更弱的 Michael 加成，无论是合成的还是焙烧的水滑石都没有活性。[52]只有在焙烧样品再水合后才有活性。

Kishore 和 Kannan 发现合成水滑石是一些烯烃异构化反应非常有效的催化剂，例如，黄樟脑变为异黄樟脑、丁子香酚变为异丁子香酚和对烯丙基茴香醚变为茴香脑(见 6.1.5 节)。[53~55]合成水滑石的活性要远高于混合氧化物。活性位被认为是水滑石外表面或边缘的 OH 基团。

合成的水滑石可用于室温下苯甲醛、乙酰乙酸乙酯和乙酸铵的缩合制备 Hantzsch 二氢吡啶(DHP)。[56]



以 Mg/Al=2 的水滑石为催化剂，丙二腈为溶剂，反应 6.5 h 可得产率为 61%的产物。除了苯甲醛，糠醛和 2-甲基丙醛也能转化为二氢吡啶。焙烧的水滑石上转化率很低，说明反应需要结构 OH 基团。

合成的水滑石对于用双氧水进行烯烃环氧化和硫醚磺化氧化都有效(见 5.12 节)。

B. 由水滑石制备的混合氧化物的催化

1971 年 Miyata 等报道了水滑石的焙烧对于其比表面、结构和酸碱性的影响。[37] 如上所述，水滑石在 500～800 K 温度下焙烧会变成方镁石结构的氧化物。比表面和碱性位数目在 773 K 左右达到最大。

早期关于由水滑石制备的混合氧化物的碱催化研究包括 1,2-环氧丙烷[57]和丙内酯[58]的聚合、丙酮的醛醇缩合[59]、丙酮和甲醛的醛醇缩合[60]。而后，反应扩展到其他碱催化反应，如 Knoevenagel 缩合、醛醇缩合、Michael 加成、烯烃环氧化、氢转移、酯基转移以及苯酚和苯胺的烷基化。大多数反应将在第五章中讨论。

类水滑石材料的焙烧是最标准的制备高比表面和高化学均匀性的混合氧化物的方法之一，虽然不可忽视在表面会出现诸如铝酸镁之类的其他物种。

用指示剂法测得的 723 K 焙烧的水滑石的碱强度约为 $18.0>H_->17.2$。[58] 另一方面，Schaper 等报道 773～873 K 焙烧的 Mg/Al 比为 5 的样品碱强度在 17.2 和 26.5 之间。[7] Corma 等利用苯甲醛与具有活泼亚甲基不同 pK_a 分子间的缩合反应估算焙烧后水滑石的碱强度，得出结论是其碱性位强度最高到 $H_-=16.5$[61]，大多数在 10.7～13.3，比 Cs^+ 交换的 X 沸石或 Cs^+ 交换的海泡石强。[61]

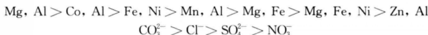
Diez 等研究了 MgO，Al_2O_3 和由不同 Mg/Al 比水滑石焙烧制备的 MgO-Al_2O_3 混合氧化物的 CO_2-TPD。[62] MgO 和混合氧化物表面并不均匀，有几种不同的 CO_2 吸附形态。TPD 图谱可以拟合为三个峰：370～400 K 的低温峰(L 峰)，460 K 的中温峰(M 峰)和 550 K 的高温峰(H 峰)(见图 2.3.3、表 2.3.1)。MgO 和 $y\geq1$ 的 Mg_yAlO_x 样品上以 M 峰和 H 峰为主。在富 Al 样品($y<1$)上，M 峰和 H 峰的相对量随 Al 含量增加而减少。纯 Al_2O_3 和 $Mg_{0.11}AlO_x$ 样品的 TPD 图谱中没有高温峰。他们还研究了 CO_2 吸附后的 IR 图谱，观察到表面上对应于不同 CO_2 物种的吸附峰(见图 2.4.3)。从每个峰的热稳定性分

析，他们把 L，M 和 H 峰分别归属为碱性 OH 基团上形成的碳酸氢盐、金属-氧对上形成的双齿配位碳酸盐和低配位氧阴离子上形成的单齿配位碳酸盐。

混合氧化物也有酸性位。吡啶吸附红外研究显示酸性全部由 L 酸位产生（表面的 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子），不存在 B 酸位。[31] 酸强度比较弱。在 473 K 加热时大多数吸附的吡啶发生了脱附，除了一个富 Al 样品（$x=0.6$）外。

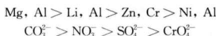
测定了由一系列类水滑石材料制备的混合氧化物的催化活性。大多数情况下 $MgO-Al_2O_3$ 的活性最高。水滑石前驱体中的阴离子对活性也有影响。

对于环己醇与苯甲酮的 Oppenauer 氧化：[63]



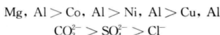
$$\text{Mg, Al} > \text{Co, Al} > \text{Fe, Ni} > \text{Mn, Al} > \text{Mg, Fe} > \text{Mg, Fe, Ni} > \text{Zn, Al}$$
$$CO_3^{2-} > Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$$

对于丙酮与甲醛的气相醛醇缩合：[60]



$$\text{Mg, Al} > \text{Li, Al} > \text{Zn, Cr} > \text{Ni, Al}$$
$$CO_3^{2-} > NO_3^- > SO_4^{2-} > CrO_4^{2-}$$

对于以 2-丙醇进行苯丙酮的还原脱水：[64]



$$\text{Mg, Al} > \text{Co, Al} > \text{Ni, Al} > \text{Cu, Al}$$
$$CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^-$$

对于 $MgO-Al_2O_3$，其碱性和催化活性与 Mg/Al 比有关，用滴定方法测得碱性位数目在 Mg/Al=3（$x=0.25$）时最多。碱性还与焙烧温度有关，773 K 焙烧得到的碱量最多。大豆油甲醇分解反应的活性在 773 K 焙烧的 Mg/Al 比为 3 的水滑石样品上最高。[65] 对于苯酚甲醇烷基化反应，最高活性也出现在 Mg/Al=3 的样品上。[6] 在 573 K 1-戊烯异构化反应中 Mg/Al=5 的样品活性要高于 Mg/Al=3 和 10 的样品。[7] 对于苯基苯乙酮和 2-丙醇的氢转移反应，活性下降次序为 Mg/Al=5>4>3[64]，混合氧化物的活性高于 MgO。

水铝钙石的结构与水滑石非常相似，除了层板中 Ca 和 Al 以八面体形式有序排列。将合成的水铝钙石 $[Ca_2Al(OH)_6]NO_3 \cdot mH_2O$ 在 573，773 和 873 K 焙烧分别得到无定形、CaO 结构和 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$，它们的比表面为 116，180 和 184 $m^2 \cdot g^{-1}$。CO_2-TPD 结果显示在高温下焙烧会产生强碱性位。973 K 焙烧的样品对于 473 K 时 1-丁烯异构化反应具有非常高的活性。[66]

C. 再水合水滑石的催化

如上所述，水滑石在 673～773 K 下焙烧生成具有方镁石结构的 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物。所得到的混合氧化物再水合后恢复水滑石的（层状）结构。再水合甚至可以在室温下发生。在此情况下，因为吸收了空气中的二氧化碳，CO_3^{2-} 会进入层间。当再水合在隔绝空气的条件下进行，得到的样品层间含 OH^-，当所得样品的组成为 $Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$，此结构被称为羟镁铝石结构。再水合后比表面往往会明显下降。

1998年Figueras和同事们报道了再水合水滑石对于碱催化反应如醛醇缩合、Knoevenagel缩合和醇的氰乙基化有很高的活性。[67,68]对苯甲醛和丙酮缩合反应活性最高的催化剂是723 K焙烧的水滑石再在含饱和水蒸气的氮气气氛中水合7 h。此样品活性比直接焙烧得到的$MgO-Al_2O_3$高出4倍多。[68]但是CO_2吸附-量热方法测得的样品碱性位数目和碱强度结果显示水合后表面的碱性下降。这说明活性位本质发生了变化，水合后的活性位为OH^-。[68]

催化活性与再水合样品的"含水量"有关。在醛醇缩合反应中最佳活性往往在焙烧的样品中加入30%～40%的水时观察到。[69~71]

Roelofs等也证实对于柠檬醛与丙酮的缩合反应再水合水滑石的活性要高出焙烧样品约6倍。[72]273 K时CO_2的吸附量只有Al^{3+}量(或期望的OH^-量)的5%，他们由此认为只有水滑石层板边缘的OH^-对缩合反应有活性。在丙酮自身缩合中也得到类似的结论。[73,74]

Abelló等研究了再水合条件及其对水合材料形貌和催化活性的影响：① 在液相中水合得到的材料的比表面(200～400 $m^2 \cdot g^{-1}$)比气相中得到的(15 $m^2 \cdot g^{-1}$)要大得多，催化活性也高得多；② 在液相中水合搅拌速度对最终材料的比表面影响巨大；③ 超声波处理也是增加比表面的有效手段(440 $m^2 \cdot g^{-1}$)；④ 高比表面是水合过程中层板的剥离以及层板缺陷的形成所引起的；⑤ 对于碱催化反应，如柠檬醛和丙酮或甲乙酮缩合、双氧水对苯乙烯环氧化，高比表面的再水合样品上反应速度更快。[75,76]在结构重建过程中超声波的作用在双氧水对苯乙烯环氧化反应中得到了证实。[77]高活性可归结为小颗粒水滑石层板上缺陷的形成。

Greenwell等用三种不同的方法合成水滑石：共沉淀、尿素水解和溶胶-凝胶法。[16]对于醛醇缩合反应，尿素水解制备的材料经再水合后活性最高。与共沉淀和溶胶-凝胶法相比，该方法得到的样品结晶度更高、晶粒更大、长宽比更大。从这些结果作者认为碱性位只存在于晶体的边缘的说法是不确切的。Lei等报道过几乎相同的结果。[78]

文献中还有更多的例子说明再水合水滑石比焙烧水滑石的活性好。这些反应包括Michael加成[52]和双氧水对苯并噻吩的氧化[79]。另一方面，在甘油三酯与甲醇的酯基转移反应中混合氧化物的活性更高。[80]

D. 含$^tBuO^-$，F^-和二异丙基铵离子水滑石的催化

叔丁氧基离子可以通过与叔丁氧基钾的THF溶液进行离子交换引入到水滑石层间。[38]该材料对于许多液相醛醇缩合反应具有很高的活性(见5.2节)。在苯甲醛和丙酮的缩合反应中，再水合水滑石上273 K反应3 h的转化率约为90%，而在含$^tBuO^-$离子水滑石上273 K反应15 min产率为95%。[38]如表4.1.1所示，对于丙烯氰和甲醇的氰乙基化反应，该材料的催化活性高于再水合水滑石，后者则远高于混合氧化物(焙烧水滑石)。[81] $^tBuO^-$离子也可以利用记忆效应引入。对于Wittig-Hornor反应，利用记忆效应制备的催化剂性能要优于离子交换方法得到的催化剂。[82]

表 4.1.1 不同碱催化剂上丙烯腈和甲醇的氰乙基化反应[a)]

催 化 剂	时间/min	转化率/%[b)]	比活性/mmol・g^{-1}・h^{-1}[d)]
水滑石(未焙烧)	120	2.5	0.5
水滑石(焙烧)	120	20	4.0
水滑石(再水合)	45	99.8	58.2
含$^{t}BuO^{-}$的水滑石	40	92[c)]	110.4
MgO	120	98.7	19.7
CaO	120	94.7	18.9
BaO	120	78.2	15.6
γ-Al_2O_3	120	0	0
KF/Al_2O_3	120	52.3	10.5
KOH/Al_2O_3	120	85.3	17.1

a) 反应温度 323 K,催化剂 0.100 g。
b) 转化率由丙烯氰的减少计算。
c) 0.05 g 催化剂,分离产率。
d) 每小时每克催化剂上获得 3-甲氧基丙烯腈的毫摩尔数。
引自 B. M. Choudary, M. Lakshmi Kantam, B. Kavita, *Green Chem.*, **1**, 289 (1999), p. 291, Table 2。

含$^{t}BuO^{-}$离子的水滑石对烯烃环氧化[83]、酯基转移[84]、Henry 反应[85]、Michael 加成[39]和 Knoevenagel 缩合[39]等反应也具有很高的催化活性。

Choudary 等利用记忆效应制备了含 F^{-} 的水滑石。[40]所得到的样品对于 Knoevenagel 缩合和 Michael 加成反应都具有很高的活性。两种反应的催化活性比 KF/Al_2O_3高得多。苯甲醛和丙二氰的 Knoevenagel 缩合反应在室温下反应 15 min 产率就达 100%。

二异丙基铵离子的引入可以通过用二异丙基铵锂的 THF 溶液与合成水滑石的 NO_3^{-} 离子进行离子交换,或利用记忆效应用二异丙基铵锂的 THF 溶液处理焙烧的水滑石。[42]所制备的样品对于很多碱催化反应具有很好的活性,如醛醇缩合、Knoevenagel 缩合、硝基醛醇缩合、Michael 加成、酯基转移和环氧化反应等。

参考文献

[1] W. T. Rreiche, *CHEMTECH*, Jan. p. 58 (1986).
[2] F. Cavani, T. Trifirò, *Catal. Today*, **11**, 173 (1991).
[3] A. Vaccari, *Catal. Today*, **41**, 53 (1998).
[4] B. F. Sels, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **43**, 443 (2001).
[5] D. Ticht, B. Coq, CATTECH, **7**, 206 (2003).
[6] S. Velu, C. S. Swamy, *Appl. Catal.*, **119**, 241 (1994).
[7] H. Schaper, J. J. Berg-Slot, W. H. J. Storr, *Appl. Catal.*, **54**, 79 (1989).
[8] A. Corma, S. B. A. Hamid, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal.*, **234**, 340 (2005).
[9] J. L. Schumaker, A. A. Tackett, E. Santillan-Jimenz, M. Crocker, *Catal. Lett.*, **115**, 56 (2007).
[10] W. T. Reichle, *Solid State Ionics*, **22**, 135 (1986).

[11] M. Ogawa, H. Kaiho, *Langmuir*, **18**, 4240 (2002).
[12] M. Adachi-Paganno, C. Forano, J. -P. Besse, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1988 (2003).
[13] U. Constantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1439 (1998).
[14] U. Constantino, M. Curini, F. Montanari, M. Nocchetti, O. Rosati, *J. Mol. Catal. A*, **195**, 245 (2003).
[15] P. Yang, J. Yu, Z. Wang, Q. Liu, T. Wu, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **83**, 275 (2004).
[16] H. C. Greenwell, P. J. Hollman, W. Jones, B. V. Velasco, *Catal. Today*, **114**, 397 (2006).
[17] S. Abelló, J. Pérez-Ramírez, *Adv. Mater.*, **18**, 2436 (2006).
[18] F. Prinetto, G. Ghiotti, R. Durand, D. Ticht, *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 11117 (2000).
[19] F. Prinetto, G. Ghiotti, R. Grafin, D. Ticht, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **39**, 229 (2000).
[20] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **66**, 77 (2003).
[21] J. S. Valente, M. Cantú, J. G. H. Cortez, R. Montiel, X. Bokhimi, E. López-Salinas, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 642 (2007).
[22] D. Ticht, M. H. Lhouty, A. Guida, B. H. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, D. Bartalini, E. Garrone, *J. Catal.*, **151**, 50 (1995).
[23] F. Kovanda, D. Kolouslek, Z. Cilová, V. Hulinský, *Appl. Clay Sci.*, **28**, 101 (2005).
[24] S. Miyata, *Clay Mineral*, **28**, 50 (1980).
[25] S. Kannan, V. Jarsa, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2311 (2000).
[26] P. Benito, F. M. Labajos, J. Rocha, V. Rives, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **94**, 148 (2006).
[27] D. Ticht, M. N. Bennani, F. Figueras, J. R. Ruiz, *Langmuir*, **14**, 2086 (1998).
[28] E. Dumitri, V. Hulea, C. Chelaru, C. Catrinescu, D. Ticht, R. Durand, *Appl. Catal.*, **178**, 145 (1999).
[29] F. Winter, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Mol. Catal. A*, **219**, 273 (2004).
[30] W. T. Reiche, *J. Catal.*, **101**, 352 (1986).
[31] H. A. Prescott, Z. -J. Li, A. Trunschke, J. Deutsch, H. Lieske, A. Auroux, *J. Catal.*, **234**, 119 (2005).
[32] J. Rocha, M. de Arco, V. Rives, M. A. Ulibarri, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2499 (1999).
[33] A. I. Mckenzie, C. T. Fishel, R. J. Davis, *J. Catal.*, **138**, 547 (1992).
[34] S. Miyata, T. Kumura, H. Hattori, K. Tanabe, *Nippon Kagaku Zassi*, **921**, 514 (1971) (in Japanese).
[35] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, N. M. van der Perez, *Chem. Eur. J.*, **13**, 870 (2007).
[36] T. Sato, T. Wakabayashi, M. Shimada, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 89 (1986).
[37] S. Miyata, *Clay Minerals*, **31**, 305 (1983).
[38] B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavita, Ch. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 3555 (1988).
[39] B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavita, Ch. V. Reddy, F. Figueras, *Tetrahedron*, **56**, 9357 (2000).
[40] B. M. Choudary, M. L. Kantam, Y. Neeraja, K. K. Rao, F. Figueras, L. Delmotte, *Green Chem.*, **3**, 257 (2001).
[41] B. M. Choudary, M. L. Kantam, Ch. V. Reddy, B. Bharathi, F. Figueras, *J. Catal.*, **218**, 191 (2003).
[42] M. L. Kantam, A. Ravinda, Ch. V. Reddy, B. Sreedhar, B. M. Choudary, *Adv. Synth. Catal.*,

348, 569 (2006).
[43] Z. An, W. Zhang, H. Shi, J. He, *J. Catal.*, **241**, 319 (2006).
[44] S. Vijaikumar, A. Dhakshinamoorthy, K. Pitchumani, *Appl. Catal. A*, **340**, 25 (2008).
[45] K. Martin, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 541 (1986).
[46] T. Matsui, E. L. Salinas, E. Suzuki, Y. Ono, *Trans. Mater. Res. Soc.*, *Jpn.*, **15A**, 145 (1994).
[47] E. Suzuki, M. Okamoto, Y. Ono, *Chem. Lett.*, **9**, 1483 (1989).
[48] E. Suzuki, M. Okamoto, Y. Ono, *J. Mol. Catal.*, **61**, 283 (1990).
[49] E. Suzuki, A. Inoue, Y. Ono, *Chem. Lett.*, **18**, 1291 (1998).
[50] E. L. Salinas, N. Tomita, T. Matsui, E. Suzuki, Y. Ono, *J. Mol. Catal.*, **81**, 397 (1993).
[51] V. R. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Catal. Lett.*, **23**, 361 (1994).
[52] B. M. Choudary, M. L. Kantam, Ch. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A*, **146**, 279 (1999).
[53] D. Kishore, S. Kannan, *J. Mol. Catal. A*, **223**, 225 (2004).
[54] D. Kishore, S. Kannan, *Appl. Catal. A*, **270**, 227 (2004).
[55] D. Kishore, S. Kannan, *J. Mol. Catal. A*, **244**, 83 (2006).
[56] C. A. Antonyraj, S. Kannan, *Appl. Catal. A*, **338**, 121 (2008).
[57] S. Kohjiya, T. Sato, T. Nakayama, S. Yamashita, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **2**, 231 (1981).
[58] T. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita, S. Kohjiya, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **52**, 2449 (1979).
[59] W. T. Reiche, *J. Catal.*, **94**, 547 (1985).
[60] E. Suzuki, Y. Ono, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **61**, 1008 (1988).
[61] A. Corma, V. Fornés, R. M. Martín-Aranda, F. Rey, *J. Catal.*, **134**, 58 (1992).
[62] V. K. Diez, C. R. Apestegula, J. I. Di Cosimo, *J. Catal.*, **215**, 230 (2003).
[63] T. Raja, T. M. Jyothi, K. Sreekumar, M. B. Talawar, J. Santhanalakshmi, B. S. Rao, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **72**, 2117 (1999).
[64] T. M. Jyothi, T. Raja, K. Srekumar, M. B. Talawar, B. S. Rao, *J. Mol. Catal. A*, **157**, 193 (2000).
[65] W. Xie, H. Peng, L. Chen, *J. Catal.*, **246**, 24 (2006).
[66] E. López-Salinas, M. E. L. Serrano, A. C. Jácome, I. S. Secora, *J. Porous Mater.*, **2**, 291 (1996).
[67] M. L. Kantam, B. M. Choudary, Ch. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *Chem. Commun.*, 1033 (1998).
[68] K. K. Rao, M. Gravelle, J. S. Valente, F. Figueras, *J. Catal.*, **173**, 115 (1998).
[69] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Catal. Lett.*, **79**, 157 (2002).
[70] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Green Chem.*, **4**, 474 (2002).
[71] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal.*, **221**, 474 (2004).
[72] J. C. A. A. Roelofs, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Catal. Today*, **60**, 297(2000).
[73] J. C. A. A. Roelofs, D. J. Lensveld, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Catal.*, **203**, 184 (2003).
[74] F. Winter, X. Xie, B. P. C. Hereijgers, J. H. Bitter, A. J. van Dillen, M. M. Muhler, K. P. de Jong, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 9211 (2006).
[75] S. Abelló, F. Medina, D. Ticht, J. Pérez-Ramírez, J. C. Groen, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Chem. Eur. J.*, **11**, 728 (2005).

[76] S. Abelló, F. Medina, D. Ticht, J. Pérez-Ramírez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, *Chem. Commun.*, 1453 (2005).
[77] R. J. Chimentão, S. Abelló, F. Medina, J. Llorca, J. E. Sueiras, Y. Cesteros, P. salagre, *J. Catal.*, **252**, 249 (2007).
[78] X. Lei, F. Zhang, L. Yang, X. Guo, Y. Tian, S. Fu, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, *AIChE. J.*, **53**, 932 (2007).
[79] J. Polomeque, J.-M. Clacens, F. Figueras, *J. Catal.*, **211**, 103 (2002).
[80] Y. Liu, E. Lotero, J. G. Goodwin Jr., X. Mo, *Appl. Catal. A*, **331**, 138 (2007).
[81] B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavita, *Green Chem.*, **1**, 289 (1999).
[82] B. M. Choudary, M. L. Kantam, Ch. V. Reddy, B. Bharathi, F. Figueras, *J. Catal.*, **218**, 191 (2003).
[83] B. M. Choudary, M. L. Kantam, Ch. V. Reddy, *Synlett.*, 1203 (1998).
[84] B. M. Choudary, M. L. Kantam, Ch. V. Reddy, S. Aranganthan, P. L. Santhi, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A*, **159**, 411 (2000).
[85] B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavita, *J. Mol. Catal. A*, **169**, 193 (2001).

4.2 沸石

碱金属离子交换的沸石是弱碱,但如果沸石中加入超过了交换容量的碱金属离子(碱金属氧化物负载的沸石)则是强碱。在沸石中加入碱金属则碱性更强,超过负载碱金属氧化物沸石的碱性。有研究人员对含有不同形式碱金属沸石的催化性能进行过综述。[1~7] Sánchez-Sánchez 和 Blasco 则对利用探针分子的 IR 和 MAS NMR 表征沸石碱性的工作进行了综述。[8]

4.2.1 碱金属离子交换的沸石

早期的研究发现交换了碱金属离子如 Cs^+ 和 Rb^+ 的八面沸石(X 和 Y 沸石)可以催化甲苯与甲醇或甲醛发生侧链烷基化反应生成苯乙烯和乙苯,X 沸石的活性要高于 Y 沸石的。[9,10]通常情况下碱催化剂上发生侧链烷基化而酸催化剂上则发生苯环烷基化。甲苯侧链烷基化的发生说明交换了碱金属离子的沸石具有碱性位。从那时起,对碱金属离子交换的沸石尤其是八面沸石的碱性和催化性能进行了广泛的研究。

除了沸石外,碱金属离子交换的钛硅沸石也会在这一节中讨论。

A. 碱性的产生

碱金属离子交换的沸石的碱催化活性一般随碱金属离子的原子序数和沸石骨架 Al/Si 比的增加而增加。Barthomeuf 用骨架氧(O)的负电荷来解释这一趋势[11~14],而氧的负电荷数则利用 Sanderson 的电负性均衡原理来计算。[15]

Mortier 首先把 Sanderson 的电负性均衡原理引入到沸石领域。[16]对于一个特定的物质,其中间电负性 S_{int} 反映的是物质形成过程中由于电子转移使所有原子达到的平均电负

性。如化合物 $P_pQ_qR_r$，其中间电负性 S_{int} 应为：

$$S_{int} = \{ (S_P)^p (S_Q)^q (S_R)^r \}^{1/(p+q+r)} \tag{4.2.1}$$

其中 S_j 代表原子 j 的电负性。

原子 j 上的平均电荷(δ_j)按下式计算：

$$\delta_j = (S_{int} - S_j)/2.08(S_O)^{1/2} \tag{4.2.2}$$

在计算氧原子平均电荷 δ_O 时 O 的 S_j 取 5.21，也就是：

$$\delta_O = (S_{int} - 5.21)/4.75 \tag{4.2.3}$$

对于一系列碱金属离子交换的沸石而言，其氧的电荷数为负值，次序为 Li<Na<K<Rb<Cs。因此其碱性的次序为 Li<Na<K<Rb<Cs。对于给定的碱金属离子交换的沸石，氧的电荷数随沸石骨架 Al/Si 比而增加，Al/Si 比越高沸石碱性越强。

在计算氧电荷数时没有考虑结构因素，因此计算得到的氧电荷数是骨架氧的平均电荷数。虽然如此，以电负性为基础计算得到的氧电荷数依然是判断碱金属离子交换沸石的碱性的有效手段。Barthomeuf 报道根据 Sanderson S_{int} 计算得到的碱金属离子交换沸石的氧的电荷数与吸附吡咯的 N—H 红外振动波数有很好的相关性[14]，如图 2.4.4 所示。吡咯通过其 NH 上的 H 吸附在沸石骨架氧上，骨架氧的碱性使得 N—H 红外振动波数发生红移。相同结构的沸石上氧电荷数与红外波数的移动完全对应。

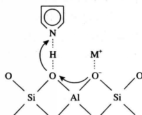


图 4.2.1 在碱金属离子交换沸石的碱性位上化学吸附的吡咯的模型

Kaliaguine 小组利用 IR 和 XPS 证实了 Barthomeuf 观察到的趋势。[17~20]图 4.2.1 表示的是吡咯吸附在一个碱性位上的模型。在吡咯吸附的红外光谱研究中他们发现有两种阳离子的沸石出现两个吸收峰。例如，NaCsX 有 3 175 和3 280 cm^{-1} 峰，由于后者对应于 NaX 沸石上吡咯的 ν(NH)峰，因此此峰被归属为与 Na^+ 相邻的氧原子作用的吡咯分子。而 3 175 cm^{-1} 峰被归属为吸附在与 Cs^+ 相邻的氧原子上的吡咯。他们还观察到了 3 375 cm^{-1} 峰，该峰被认为是没有相邻金属原子的氧原子上吡咯的 ν(NH)峰。这些发现说明沸石的碱性主要由周围环境而非沸石结构决定。对于八面沸石和 EMT 沸石上吸附吡咯的红外光谱的详细研究可以确定每个沸石中与吡咯作用的氧负离子的具体位置。[21,22]

吸附在 X 和 Y 沸石上的吡咯的 XPS 谱中观察到两种化学吸附吡咯的 N_{1s} 峰。[16,18,19] 对于 X 沸石，399.0～400.0 eV 的峰归属为金属阳离子相邻的氧原子上的吡咯分子，另一个 401.5 eV 的峰则归属为没有相邻阳离子的氧原子上的吡咯分子。前一个物种的结合能次序为 Li>Na>K>Rb>Cs。当样品的超笼内有两种离子时，可观察到两个峰。对于 Y 沸石有类似的结果。这些结果与 IR 的结果完全吻合。图 4.2.2 表明 XPS 谱上结合能的变化与 IR 谱上 NH 伸缩振动位移有很好的对应关系。[18] 对于所有 X 沸石，XPS 谱上 401.5 eV 处都出现一个小峰，归属为没有相邻阳离子的氧原子上吸附的吡咯，与 IR 谱上 3 375 cm^{-1} 处的 N—H 峰对应。

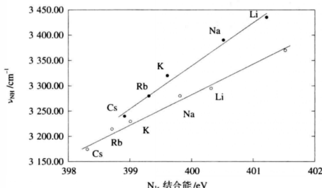


图 4.2.2 X和Y沸石上化学吸附的吡咯的N_{1s}结合能与NH伸缩振动频率的关系

引自 M. Huang, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Catal.*, **137**, 322 (1992), Fig. 3。

碱金属离子交换的X和Y沸石上吸附的吡咯还可以用^1H MAS NMR加以研究。[23]吸附态吡咯的^1H MAS NMR谱上出现三个峰,相对强度为1∶2∶2,对应于分子内三个不同类型的质子(见图4.2.3)。强度较弱的峰归属为N—H基团,另外两个则是五元杂环上四个C—H质子:分别为中等场共振的α位两个C—H基团和高场共振的β位两个C—H基团。液态吡咯的N—H峰出现在δ7.1,当它吸附在沸石上后向高频率位移。化学位移说明沸石的碱强度按如下次序增加:LiY<NaY<KY<LiX<CsY<NaX<KX。吸附吡咯的Li,Na-Y的^7Li和^{23}Na MAS NMR谱也说明吡咯分子除了通过N—H基团与骨架氧作用外,还通过其芳香环与金属阳离子作用。他们利用IR,MAS NMR,XRD技术对碱金属离子交换的X和Y沸石上吡咯的吸附进行了更加细致的研究,得出的结论是吡咯的吸附状态受阳离子的种类与位置影响,也受骨架内Al的分布影响。[24]

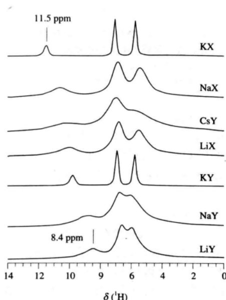


图 4.2.3 沸石上吸附的吡咯的^1H MAS NMR谱

引自 M. Sánchez-Sánchez, T. Blasco, *Chem. Commun.*, 491 (2000), Fig. 1。

对沸石骨架进行XPS研究能了解其碱性。XPS中氧的结合能(BE)反映了骨架氧的电子电荷。当O_{1s}的BE减少时,给出电子对的能力增强。

Okamoto等研究了交换离子的类型和骨架的Al/Si比对于X和Y沸石骨架氧BE的影响。[25]图4.2.4给出的是O_{1s}的BE与交换阳离子电负性(Pauling电负性$\bar{\chi}$)的关系。当交换阳离子的电负性增加时,O_{1s}的BE减少。对于相同的碱金属离子,X沸石的O_{1s}的BE

低于 Y 沸石。O_{1s}的 BE 还与 Al/Si 比有关。O_{1s}的 BE 随骨架 Al/Si 比增加而线性下降(见图 4.2.5)。骨架氧的碱性随交换阳离子的电负性减少而增加,随 Al/Si 比增加而增加。

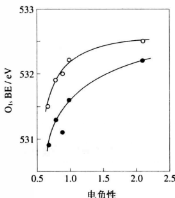


图 4.2.4 X (●)和 Y(○)沸石的 O_{1s} 结合能与阳离子电负性的关系

引自 Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.*, **112**, 427 (1988), Fig. 3。

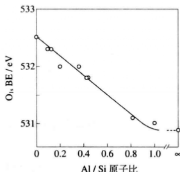


图 4.2.5 O_{1s} 结合能与 Al/Si 原子比的关系

引自 Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.*, **112**, 427 (1988), Fig. 1。

Barr 测量了 NaA,NaX,NaY,Na 型丝光沸石和 Na-ZSM-5 的 O_{1s}结合能。[26] Al/Si 比从 NaA 到 Na-ZSM-5 是下降的。结果显示随着 Sanderson 电负性计算得到的氧电荷数减少,O_{1s} 结合能下降,表明对于相同阳离子的沸石,随 Al/Si 比增加碱强度增强。Grünert 等也观察到 O_{1s}结合能随 Al/Si 比减少而下降的现象。[27]

B. 催化性能

碱金属离子交换沸石的催化特性来源于其弱碱性和窄孔道结构。与碱土金属氧化物和含超过交换容量碱金属化合物的沸石相比,碱金属离子交换沸石碱性位较弱。因此,原先吸附的 H_2O 和 CO_2可以在相对较低温度的预处理时脱附,催化剂可以用于产物为 H_2O 和 CO_2的反应,反应可以在 H_2O 和 CO_2脱附温度下进行。虽然碱性位较弱,但碱强度可以通过交换不同阳离子来调变。此优点使得离子交换的沸石可以作为多用途的碱催化剂。窄孔道结构可以产生择形选择性,但会使反应物和产物扩散困难。当催化剂应用于液相反应时,扩散问题会变得更严重。

2-丙醇脱水/脱氢反应的选择性与沸石和碱金属阳离子的种类有关。Yashima 等报道了一系列碱金属离子交换的 X 和 Y 沸石上 2-丙醇脱水/脱氢反应的活性和选择性。[28] 对于 Li^+ 和 Na^+ 交换的 X 和 Y 沸石,主要发生脱水反应,而对于 K^+,Rb^+ 和 Cs^+ 交换的沸石,脱氢反应已相当明显,虽然 698 K 时脱水反应的选择性高于脱氢反应。当离子从 K^+,Rb^+ 到 Cs^+,脱氢生成丙酮的反应增加,CsX 是例外。引入吡啶会抑制脱水反应,引入苯酚则会抑制脱氢反应。他们认为脱氢选择性的增加是由于 K^+,Rb^+ 和 Cs^+ 的交换在 X 和 Y

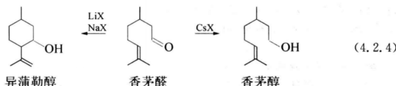
沸石上产生了碱性位。[28] Philippou 等报道 723 K 时 KX 和 CsX 上主要发生脱氢生成丙酮的反应，而 NaX 上主要为脱水反应。[29] 他们得出的结论是作为 X 沸石的阳离子 K^+ 和 Cs^+ 比 Na^+ 离子更能产生碱性位。

骨架元素的影响也很强烈。Concepción - Heydorn 等报道了骨架的组成（X 对 Y，Ge 代替 Si）对碱性的影响要超过用以平衡电荷的阳离子。[30] 他们制备了四个碱金属离子交换的沸石：一个是具有正常八面沸石结构的 CsY，利用固态离子交换使其交换度接近 100%；一个是 CsY 与 NaCl 溶液离子交换得到的 CsNaY；一个是由 NaX 和 CsCl 溶液制得的 CsNaX；一个是 Ge 替代 Si 的 Na(Ge)X。他们采用 2-丙醇转化作为探针反应测量沸石的碱性，以及测量 CO_2 吸附红外光谱。Na(Ge)X 是唯一一个 CO_2 吸附后形成单齿配位碳酸盐的样品，生成的丙酮量大大超过丙烯。得到的碱性次序为 Na(Ge)X>CsNaX>CsNaY～NaY。Na(Ge)X 和 CsNaX 在制备或反应过程中经历了结构的变化。他们认为碱性不光来自于离子交换的沸石，还来自制备过程中产生的微量杂质，如骨架外的 Al 和 Ge 物种。

Corma 等也报道过骨架中引入 Ge 对于 Knoevenagel 缩合反应的影响。[31] Ge 的引入增强了碱性，因而提高了反应的活性。

2-丙醇的 Meerwein-Ponndorf-Verley(M-P-V) 还原醛生成相应的 1-醇的反应可以在 373 K 和 453 K 时 Na^+ 交换的 X 沸石上发生。[32] 虽然作者没有指出活性与催化剂碱性的关系，但是他们认为反应的第一步是与 Na^+ 离子相邻的骨架氧抽取 2-丙醇的质子，对于 2-丙醇而言 O 原子起了碱的作用。

在香茅醛和 2-丙醇的反应中，可得到不同产物，取决于沸石所交换的碱金属阳离子。香茅醛可以通过 M-P-V 还原变成香茅醇，也可以闭环变成异蒲勒醇。在 CsX 上反应转化率 77%时香茅醇的选择性达 92%，而在 NaX 上转化率 87%时异蒲勒醇选择性为 86%，香茅醇选择性为 14%。[32] NaX 和 CsX 上选择性的差异是由于空间位阻造成的，Cs^+ 离子较大从而阻碍了环状化合物的形成。当然，选择性差异也可能是不同的交换阳离子所产生的酸碱性差异引起的，正如 Hölderich 所指出的那样。[33] CsX 比 NaX 和 LiX 碱性更强，从而更趋向于形成香茅醇。



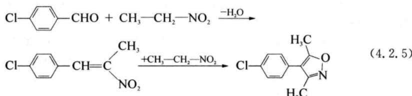
(4.2.4)

Corma 等测定了离子交换的 X 和 Y 沸石对于苯甲醛和酯的 Knoevenagel 缩合反应的活性，并将沸石的碱性与吡啶和哌啶进行了比较（见 2.5.5 节）。[34] 在 383～413 K 温度范围内苯甲醛和氰基乙酸乙酯缩合反应的活性次序为所有 Y 沸石 < LiX < 吡啶 ($pK_a=8.8$) < NaX < KX < CsX < 哌啶 ($pK_a=11.12$)。反应速率与反应物的 pK_a 有关。随着酯的 pK_a 增加，反应速率下降，反应活性为：氰基乙酸乙酯 ($pK_a<9$) > 丙酮酸乙酯 ($pK_a=10.7$) > 丙二酸乙酯 ($pK_a=13.3$)。他们得出的结论是碱金属离子交换的 X 和 Y 沸石上大多数的碱性位 $H_-<10.3$，只有 CsX 上存在少数 $H_-<13$ 的碱性位。

当 NaX 骨架中的 Si 被 Ge 取代后，它对于苯甲醛衍生物与含活泼亚甲基化合物的 Knoevenagel 缩合反应的活性提高。[34] 高活性表明 Ge 取代沸石的碱性更强，其强碱性位的产生不能用 Sanderson 电负性来解释（Ge 和 Si 八面沸石的电负性分别为 3.28 和 3.25）。Corma 等认为 Ge 沸石的强碱性是由于 T—O—T 键角不同引起的，Ge 取代的 X 和 NaX 沸石的晶胞大小分别为 25.57Å 和 24.95Å。

413 K 时碱金属离子交换的 X 和 Y 沸石也可以催化芳香醛与硝基烷烃产生硝基烯烃的缩合反应。[35] 反应活性随骨架中 Al 含量的增加和阳离子半径的增加而增加，就是从 Li 到 Cs 以及从 Y 沸石到 X 沸石活性增加。苯甲醛的芳香环上出现能接受电子的基团可提高产率。碱性位的作用是从硝基烷烃上抽取 H^+ 形成硝基烷烃负离子然后进攻醛上羰基碳。

在醛与硝基烷烃的反应中，生成的硝基烯烃有可能进一步与反应物醛发生 Michael 加成形成大的环状化合物异恶唑。由于沸石的择形能力，在沸石催化剂上通过 Michael 加成形成大分子是不可能的。



(4.2.5)

在苯甲醛与氰基乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应中也有类似的报道，由于碱金属离子交换沸石的择形能力，Michael 加成得到抑制。[36]

Huang 和 Kaliaguine 测量了 Na^+ 交换的 A，X，Y，L，丝光沸石和 ZSM－5 对于 2－甲基－3－丁炔－2－醇（MBOH）诊断反应的活性与选择性。[37] 对于 A，X，Y，L 和丝光沸石，主要产物为丙酮和乙炔，表明这些沸石是碱性的。ZSM－5 上的主要产物是 3－甲基－3－丁烯－1－炔和 3－甲基－2－丁烯醛，表明沸石是酸性的。丙酮和乙炔的产率增加的顺序为丝光沸石$<$L$<$Y$<$X$<$A，与根据 Sanderson 电负性均衡原理计算得到的骨架 O 负电荷数次序一致。在 Na－ZSM－5 上发生酸催化反应，可能是因为相对于 L－，Y－，X－和 A－沸石而言 ZSM－5 的 Na^+ 具有更多正电荷。

C. *碱金属离子交换的钛硅沸石* ETS－10

ETS－10，钛硅酸盐的结晶体，是一个具有三维的 12 元环孔道的类沸石材料，理想的化学组成为 $M_{2/n}Si_5TiO_{13}$，其中 M 代表可以被交换的电荷为 $+n$ 的阳离子。带碱金属阳离子的 ETS－10 对诸如叔丁醇脱水[38]、2－丙醇脱氢[39]、丙酮的醛醇缩合[40] 和 Knoevenagel 缩合[41] 等碱催化反应有活性。

Philippou 等报道了 ETS－10 上叔丁醇脱水、2－丙醇脱氢/脱水和丙酮醛醇缩合反应。[38~40] 叔丁醇脱水在 373～573 K 温度范围内进行。[39,40] 此反应为碱催化的脱水反应，高选择性生成异丁烯，而对于 SiO_2－Al_2O_3 催化剂上发生的酸催化脱水则生成大量的 C_4 至 C_9 烃类。在 623 K 时 ETS－10 上 2－丙醇反应主要为脱氢形成丙酮。[39] 相对于合成的

ETS-10,Cs 离子交换 ETS-10 活性略有下降但丙酮选择性明显增加。Cs_2O 浸渍的 ETS-10 与合成的 ETS-10 活性相当,但丙酮选择性更高。根据活性与选择性,合成的 ETS-10 碱性与 Cs_2O 浸渍的 CsX 相当。

Goa 等研究了碱金属离子交换的 ETS-10 上苯甲醛与氰基乙酸乙酯、丙酮与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应,并将催化剂的碱强度、碱性位的可接触性、羰基化合物活性与反应性能相关联。[41]利用吸附吡咯的 N—H 伸缩振动频率得到的碱强度次序为Cs-ETS-10>Cs-Y>[Na,K]-ETS-10>Na-Y。323 K 时苯甲醛与氰基乙酸乙酯反应的活性次序为 Li-ETS-10>[Na,K]-ETS-10>Rb-ETS-10>Cs-ETS-10,与微孔大小次序相一致,说明反应容易进行但受扩散控制。对于丙酮与丙二腈反应,313 K 时活性次序为 Li-ETS-10<[Na,K]-ETS-10<K-ETS-10<Rb-ETS-10<Cs-ETS-10,此时反应速率受表面反应控制,因此活性次序反映出催化剂的碱强度。

4.2.2 负载碱金属氧化物的沸石

当沸石负载超过交换容量的碱金属离子时沸石的碱性增强。Hathaway 和 Davis 用醋酸铯浸渍 Cs^+ 和 Na^+ 离子交换的 X 和 Y 沸石,然后在 He 气氛下 723 K 热分解醋酸铯为氧化物。[42~44]Tsuji 等制备了类似的催化剂,方法是用醋酸铯浸渍 Na^+ 离子交换的 X 和 Y 沸石,然后在 673 K 氧气气氛下焙烧,再在 673 K 抽空。[45]尽管制备方法上存在差异,但得到的沸石对于一系列碱催化反应的活性远高于 Cs^+ 交换的沸石,主要是因为在负载碱金属氧化物的沸石孔道中形成了强碱性位。

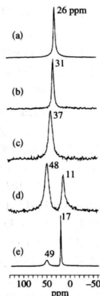


图 4.2.6 含不同 Cs 量 X 沸石的 ^{133}Cs MAS NMR 谱

(a) Cs^+ 离子交换的 X 沸石, (b) Cs1.1-X, (c) Cs2.9-X, (d) Cs5.1-X, (e) Cs9.8-X 所有样品在 673 K 氧气气氛中焙烧,在饱和氯化铵溶液的水蒸气中湿吸 24 h 以上。Cs 后面的数字表示每个超笼内所含的过量 Cs 原子数目。引自 F. Yagi, N. Kanuka, H. Tsuji, S. Nakata, H. Hattori, *Micropor. Mater.*, **9**, 229 (1997), Fig. 2。

A. 负载的碱金属化合物的位置与状态

Kim 等[46]和 Yagi 等[47]利用^{133}Cs MAS NMR 以及 O_2-TPD 和 CO_2-TPD 研究了 Cs^+ 负载的 X 和 Y 沸石上超过交换容量的碱金属化合物的位置与状态。

Kim 等测量了含超过交换容量醋酸铯的 X 沸石的^{133}Cs MAS NMR。[46]对于含水的样品,出现 47 和 -31 ppm 两个峰,分别归属为离子交换的 Cs^+ 和孔道内的 Cs_2O(或其含水形式)。

Yagi 等也测量过含不同过量 Cs^+ 离子的 X 沸石的^{133}Cs MAS NMR。[47]样品在 673 K 氧气气氛中焙烧,室温下吸水一天以上。得到的图谱见图 4.2.6。峰的位置与形状与 Cs^+ 离子的量有关。对于所有 Cs^+ 都在可交换的离子位(<7.8 Cs^+/超笼)的样品,只观察到 26 ppm 的峰。Cs 含量继续增加,这个峰向低场移动,当每个超笼内 Cs 原子超过可交换量 2.9 个,此峰一分为二。处于较高磁场的峰(11~17 ppm)的峰归属为位于沸石外表面的 Cs^+。他们得出结论:如果每个超笼内 Cs^+ 超过

可交换量低于 2.9 个，那么加入的超过交换容量的 Cs^+ 位于沸石的孔腔内；当每个超笼内 Cs^+ 超过可交换量高于 2.9 个，过量的 Cs^+ 位于沸石晶体的外表面。每个超笼内 Cs^+ 超过量达到 2.9 个之前对 ^{23}Na MAS NMR 也有影响，但如果每个超笼内超过量大于 2.9 个则影响不大。这证实了上面所描述的 Cs^+ 的位置，因为 X 沸石中剩余的没有交换的 Na^+ 应该位于远离外表面的六方柱位置上，不太会受到外表面 Cs^+ 的影响。

Y 沸石先用 Cs^+ 离子交换，再浸渍 CsOH，最后 673 K 焙烧。对于得到的样品 Hunger 等测量了其 ^{133}Cs MAS NMR。[48] 除了对应于在可交换离子位上的四个 Cs^+ 峰外，在约 −30 ppm 出现一个宽峰，该峰可归属为氧化物物种的 Cs。Cs_2O 本体的峰在 236 ppm，他们认为沸石内 Cs_2O 与本体氧化物化学位移的巨大差别说明沸石内 Cs_2O 不是大的簇状物，而是沸石主体上的高分散氧化物物种。

用 ^{133}Cs MAS NMR 很难确定 Cs 的状态，因为样品必须吸水才能有清楚的核磁峰。而无论哪种形态的氧化铯或氢氧化铯吸水后都变成了 Cs^+ 离子。干燥条件下 Cs 的状态则要用 CO_2 和 O_2 的 TPD 来确定。

Kim 等对于前面测量过 ^{133}Cs MAS NMR 的样品又进行了 CO_2- TPD 试验。TPD 图谱上出现 523 K 和 623 K 两个 CO_2 脱附峰。根据 Cs_2O 本体的 CO_2- TPD 结果，他们把这两个峰归属为沸石孔腔内小颗粒 Cs_2O 上的 CO_2。[46]

Yagi 等根据 $^{18}O_2$- TPD 结果认定 Cs 的形态为沸石孔腔内小颗粒 Cs_2O。[49] 当 $^{18}O_2$ 吸附在干燥的含超过交换容量 Cs^+ 的 X 沸石上，TPD 中脱附的氧气主要是 $^{16}O_2$ 和 $^{18}O_2$，$^{16}O^{18}O$ 的含量很少。这表明含 Cs 沸石上一对氧原子与氧气分子发生了交换，交换过程中分子特性的保持说明沸石笼内存在 Cs_2O 颗粒。吸附 O_2 后，Cs^+ 离子与带负电氧原子对 O_2^{2-} 和 O_2^- 成键，Cs_2O 颗粒表面层部分转变成过氧或超氧化物（Cs_2O_2，Cs_2O_3 和 Cs_2O_4）。当过氧化物和超氧化物变为 Cs_2O 时，氧原子对可以在不打断两原子间的化学键的情况下离开氧化物和超氧化物，因而分子特性得以保持。脱附氧原子对后，有氧缺陷的过氧化物和超氧化物通过 Cs 和 O 的重排变为 Cs_2O，因此沸石 673 K 焙烧和抽空后存在于沸石内的 Cs 的形态为 Cs_2O。

必须注意的是由于环境的影响氧化铯存在不同的形态。在特定的氧环境中可以形成超氧化铯（CsO_2）、过氧化铯（Cs_2O_2）、氧化铯（Cs_2O）、低氧化铯（Cs_7O）、金属铯以及上述物质的混合体。因此，随着氧环境或预处理条件的变化，沸石内铯的形态会发生改变。对于含超过交换容量铯的沸石而言，合理的表示应为负载 CsO_x 的沸石。

B. *碱性位的强度*

CO_2- TPD 结果显示负载超过离子交换容量的碱金属氧化物使 X 沸石碱强度增加，结果见图 4.2.7。[50] 碱金属氧化物负载的样品 b)的脱附峰面积要大于离子交换的沸石 a)，而且负载样品的 CO_2 脱附峰一直延伸到 673 K。

量热法测定 CO_2 吸附热的结果显示负载 Cs_2O 的 NaX 沸石上 CO_2 的起始吸附热约为 180 kJ · mol^{-1}，比离子交换的 NaX（<80 kJ · mol^{-1}）要高很多[51]，类似结果在参考文献[52]中有描述。

关于强吸附 CO_2 的形态文献上有争议，单齿配位碳酸盐和碳酸氢盐都有提及。

Doskocil 和 Davis 报道在 K^+ 交换的 X 沸石上负载 CsO_x产生的碱性位的 CO_2吸附形态是单齿配位碳酸盐。[53] 673 K 抽空后，CO_2从 K^+ 交换的 X 沸石上完全脱附，但仍留在负载 CsO_x的 KX 上。IR 测量残留在负载 CsO_x的 KX 上的 CO_2为单齿配位碳酸盐。[53] 另一方面，Yagi 等则报道与 1-丁烯异构化相关的强碱性位上 CO_2的吸附形态是双齿配位碳酸盐。[50]

负载 CsO_x沸石的碱强度还用吸附碘甲烷的 ^{13}C MAS NMR 进行了研究（见 2.4.8 节）。[48]

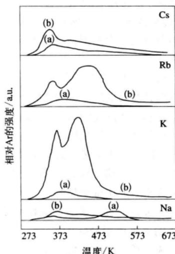


图 4.2.7　碱金属离子交换的沸石 a) 和碱金属离子负载的样品 b) 的 CO_2-TPD 图谱

引自 F. Yagi, H. Tsuji, H. Hattori, *Micropor. Mater.*, **9**, 237 (1997), Fig. 1。

C. 催化性能

与离子交换沸石上的碱性位相比，碱金属氧化物负载的沸石的碱性位碱性更强，这一点在 1-丁烯异构化反应的催化活性上有明显的反映。Kim 等报道在流动反应器中负载 Cs_2O 的沸石上 423 K 可以发生 1-丁烯异构化反应，但在离子交换的沸石上则不能。[46] Yagi 等也报道在密闭的循环反应器内碱金属氧化物负载的沸石上 1-丁烯异构化反应甚至在 273 K 就可发生，同样条件下在离子交换的沸石上则不会。[50] 在碱金属离子负载的沸石催化剂中，CsO_x负载的 X 沸石活性最高。

1-丁烯异构化所需的活性位碱性强，573 K 下仍能吸附 CO_2，吸附状态为双齿配位碳酸盐，对应于 IR 中 1 570 和 1 380 cm^{-1}峰。被 CO_2中毒的催化剂，573 K 抽空活化后其活性开始恢复，到 673 K 原始活性就可以完全恢复。[50]

活性位也会被 O_2中毒。[49] 虽然 523 K 抽空活化后吸附的 O_2完全脱附，但活性却要到 673 K 活化才能恢复。CsO_x负载的 X 沸石上吸附 O_2后，表面层的 Cs_2O 颗粒变成了过氧或超氧化物，523 K 脱附 O_2后，表面形成了有氧缺陷的过氧或超氧化物层。这些对于 1-丁烯异构化反应没有活性。要把有氧缺陷的过氧或超氧化物变成 Cs_2O 颗粒，需要在 673 K下加热处理。

Li 和 Davis 也报道过负载碱金属氧化物后沸石对于 373 K 时 1-丁烯异构化反应的活性增加。[54] 依据多余 Cs 原子计算的初始转换频率的次序为 CsO_x/CsX＞CsO_x/KX＞KO_x/KX。CO_2选择性中毒实验结果显示 373 K 吸附 CO_2的活性位只有约 5%对 1-丁烯异构化有活性。Zhu 等报道 KNO_3/KL 在 773 K 真空活化后 273 K 下对于顺-2-丁烯异构化就有活性，而 NaY，NaX，KL，KNO_3/NaL 和 KF/NaX 此时都没有活性。[55] 这与其他报道的结果一致。[56,57]

对于 2-丙醇分解反应，也观察到了负载 NaO_x后 NaX 活性增加。Doskocil 和 Mankidy 制备了不同 NaO_x含量的 NaO_x负载 NaX 催化剂。[52] 丙酮的生成速度与 NaO_x含量呈正比（直至每个超笼含 3 个 NaO_x）。513 K 下 NaO_x负载 NaX 催化剂上丙酮的选择性

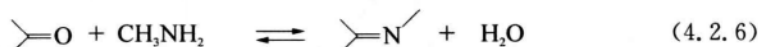
超过 90%，而在 NaX 上只有 24%。NaX 沸石上丙烯的生成速率随 NaO_x负载量增加而下降，直至含量达 2 个 NaO_x/超笼，这是由于 NaO_x的负载中和了表面的酸性位。负载 NaO_x的沸石脱氢能力的增强是因为形成了强碱性位。这一点被上述 CO_2吸附量热法测量的结果所证实。

负载 CsO_x使得 CsY 上 2-丙醇脱氢的活性增加了一个数量级。负载 Cs_2O 的 CsNaY 单位比表面的催化活性与 MgO 一样高。由于沸石的高比表面，负载 Cs_2O 的 CsNaY 单位重量的催化活性高出 MgO 5 倍。[3]

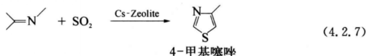
负载碱金属氧化物后沸石对于苯甲醛和氰基乙酸乙酯的 Knoevenagel 反应的活性也增强，对于 X 和 Y 沸石最佳负载量有所不同。CsNaX 的活性随 CsO_x负载量的增加而上升，直至每个晶胞 16 个 Cs 原子(2 个 Cs 原子/超笼)，而对于负载 CsO_x的 CsNaY 催化剂，最佳活性出现在每个晶胞 7 个 Cs 原子。[58,59] Rymsa 等也报道过对于苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 反应，碱金属氧化物浸渍的 X，Y 和 β 沸石活性要高于离子交换的沸石，其中 CsO_x的促进作用最好。[60]

碱金属氧化物负载的沸石上探针反应 2-甲基-3-丁炔-2-醇(MBOH)分解形成丙酮和乙炔，其活性随碱金属离子电负性的减少而增加，负载 CsO_x的 CsX 活性最高。对于负载 CsO_x的 NaX，最佳负载量为 1.46 mmol 醋酸铯/g X 沸石(3.4 Cs/超笼)，此时 CO_2-TPD 测量得到的碱性位数目最多。[61]

723～773 K 时碱金属氧化物负载的沸石可催化丙酮、甲胺和 SO_2的气相反应，生成 4-甲基噻唑。这个反应有商业用途。



(4.2.6)



(4.2.7)

ZSM-5 和 β 沸石由于其高水热稳定性被用于此反应。反应活性的次序为 CsO_x > $RbO_x \gg KO_x$。当负载 NaO_x时，活性下降。在不同的 Cs 盐中硫酸铯最为合适。[3,62]

介孔材料如 MCM-41 和 MCM-48 在负载碱金属氧化物后，它们对于 Knoevenagel 缩合与 Michael 加成等碱催化反应也有活性。Koelstra 和 Bekkum 报道了孔内含 CsO_x颗粒的 MCM-41 在 293 K 丙二酸二乙酯 Michael 加成生成二丙烯酸新戊二醇酯、423 K 查耳酮 Michael 加成生成丙二酸二乙酯的反应中显示出很高的区域选择性。[63,64] 其对于两个反应的活性也非常高，因为孔内负载了 CsO_x颗粒后产生了强碱性位，这一点可以通过 CO_2-TPD 来证实。在前一个 Michael 加成反应中，区域选择性表现为 CsO_x/MCM-41 上只形成单加成产物，而在 Cs_2O 上会选择性生成双加成产物。

Ernst 等也报道了用醋酸铯对 MCM-41 和 MCM-48 进行离子交换和浸渍对其在苯甲醛和丙二腈或氰基乙酸乙酯 Knoevenagel 缩合反应中活性的影响。[65] 未改性的介孔材料只有很低的活性，Cs^+离子交换后活性明显增加。对于 Cs^+离子交换的样品再进行醋酸铯浸渍然后 723 K 焙烧，虽然结构有所破坏，但催化活性更高。他们并没有指明高活性来

源于碱性位强度的增加，但显然这与强碱性位的生成有关。

也有文献报道经 CsO_x 和 KO_x 修饰的 MCM－41 对于丙酮基丙酮环化生成甲基环戊酮和二甲基呋喃的反应具有很高的活性。[66,67] 众所周知，甲基环戊酮/二甲基呋喃的比例是催化剂酸碱性的衡量标准；对于碱性催化剂此比例较高（见 2.5.7 节）。[68,69] CsO_x 和 KO_x 修饰的 MCM－41 只生成甲基环戊酮，说明催化剂的碱性特征。

4.2.3　负载碱金属的沸石

在沸石中加入碱金属主要有两种方法：直接将沸石暴露在碱金属蒸气中；或用碱金属叠氮物的醇溶液浸渍沸石，再高温分解叠氮物。

碱金属叠氮物在沸石孔腔内被稳定，因而相比纯叠氮物需要更高的温度才能分解为金属。NaY 沸石孔腔内的 LiN_3 和 NaN_3 分解温度为 660 K 和 633 K，比纯叠氮物分别高出了 155 K 和 10 K。NaY 沸石孔腔内的 CsN_3 分解分两步，分别在 718 K 和 813 K，这些都高于纯 CsN_3 的分解温度 687 K。[70]

A. 负载的碱金属的状态

负载在沸石上的碱金属的状态与制备方法有关。Martens 等报道用叠氮化钠甲醇溶液浸渍的 Y 沸石热处理后形成了三种形式的原子/离子簇：① 晶体外的大颗粒（Na_x^0），对应 ESR 上 $g=2.078$ 的宽峰；② 晶体内的中性原子簇（Na_y^0），对应 ESR 上 $g=2.003$ 的尖峰；③ 沸石方钠石笼内的离子簇（Na_4^{3+}），表现为有 13 条线精细结构的 ESR 峰。[71] 三种类型簇的分布与叠氮物分解时升温速率有关。快速加热（25 K・min^{-1}）产生离子簇，而慢速升温（1 K・min^{-1}）时主要产物为中性金属簇。

虽然检测到了离子簇和中性碱金属簇，但簇并非一定是碱催化反应的活性位。Martens 等测量了碱金属负载的沸石对于 1－丁烯异构化反应的活性，声称反应活性与晶体内中性钠原子簇的出现有关。[72] 尽管如此，在随后的文章中他们还提到碱性位是晶体内中性钠原子簇附近的碱性骨架氧负离子。[73]

B. 碱性位的强度

负载碱金属后碱性位强度增加可以用 CO_2 吸附量热方法来验证。图 4.2.8 表示的是微量量热法测定的负载 CsO_x 的 CsX 和负载 Cs 金属的 CsX（Cs 含量：约 3.6 mmol・g^{-1}）上 CO_2 的微分吸附热。[74] 负载 Cs 金属的 CsX 上的初始吸附热为 180 kJ・mol^{-1}，而负载 CsO_x 的 CsX 和离子交换的 CsX（在图上没有显示）初始吸附热都是 120 kJ・mol^{-1}。在形成强碱性位时加碱金属要比加碱金属氧化

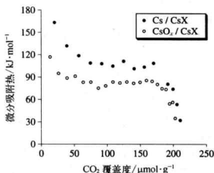


图 4.2.8　Cs/CsX（每个晶胞吸藏 20 个 Cs 原子）和 CsO_x/CsX（每个晶胞吸藏 16 个 Cs 原子）的 CO_2 覆盖度与微分吸附热的关系

引自 S. V. Bordawekar, R. J. Davis, *J. Catal.*, **189**, 79 (2000), Fig. 5。

物有效。

Doskocil 和 Mankidy 报道了类似的结果，用 CO_2 吸附量热法测定含不同量 Na 的 NaX 沸石。[52]负载 Na 的 NaX 碱性比负载 NaO_x 的强。增加 Na 含量会使 CO_2 的吸附位增加，但并不明显增加碱性位的最高碱强度。对于含 1.8 $mmol \cdot g^{-1}$ Na 金属的样品，初始吸附热约为 185 $kJ \cdot mol^{-1}$，CO_2 吸附量为 0.05～0.25 $mmol \cdot g^{-1}$ 时吸附热减少到 140～160 $kJ \cdot mol^{-1}$。对于含 0.6 $mmol \cdot g^{-1}$ Na 金属的样品，初始吸附热约为 185 $kJ \cdot mol^{-1}$，随 CO_2 吸附而持续下降至约 60 $kJ \cdot mol^{-1}$，差不多是室温下 CO_2 物理吸附的能量，此时 CO_2 吸附量约为 0.12 $mmol \cdot g^{-1}$。

C. 催化性能

对于一些碱金属离子交换或碱金属氧化物负载的沸石没有活性的反应，负载了碱金属的沸石能表现出很好的活性。Martens 利用吸藏的叠氮化钠的分解在沸石内形成了金属钠颗粒。[71,72] Na/NaY 催化剂对于 325 K 时正丁烯异构化和约 350 K 时顺-2-丁烯和乙炔加氢都具有很高的活性，但是对苯加氢却没有活性。在金属 Na 和金属 Cs 负载的沸石(NaX,CsX,NaY,CsY)上 523 K 就可以发生甲苯与乙烯的侧链烷基化反应，而此反应在相同条件下在碱金属氧化物负载的沸石上却不能进行。[71,75]邻二甲苯与 1,3-丁二烯的侧链烯基化形成 5-邻甲苯基-2-戊烯的反应中可观察到类似的结果。[53]负载 CsO_x 的 CsX 对此反应没有任何活性，而通过叠氮物负载 Na,K 或 Cs 的沸石上 416～418 K 时就有很好的活性，虽然催化剂上的碱金属会发生部分脱除。

对于 363 K 时丙烯酸乙酯与丙酮的 Michael 加成反应，负载 Na 的 NaX 活性好于 CsO_x/CsX，$Na/NaOH/\gamma-Al_2O_3$ 和 $CsO_x/\gamma-Al_2O_3$，而 NaX 和 CsX 则没有活性。[75]反应的活性次序与碱强度一致：$CsO_x/\gamma-Al_2O_3$ ($H_->37$) $>$ $Na/NaOH/\gamma-Al_2O_3$ ($37>H_->35$) $>$ CsO_x/CsX ($18.4>H_->17.2$) $\gg$ NaX ($9.3>H_-$)。虽然负载 Na 的 NaX 的碱性由于样品本身为紫色而无法用指示剂法测量，但其最高的反应活性说明其碱性最强。

Doskocil 和 Mankidy 利用浸渍的 NaN_3 和醋酸钠的热分解分别制备了 Na 含量为 0.25,1 和 3 个/笼的负载金属 Na 和 NaO_x 的 NaX 催化剂，并测试了其对 2-丙醇脱氢反应的活性。[52]每个笼含 0.25,1 和 3 个钠对应于 Na 含量为 0.15,0.60 和 1.8 $mmol \cdot g^{-1}$。用 CO_2 吸附微量量热方法测定了其碱性。增加 Na 或 NaO_x 含量可以增加 CO_2 的吸附位，但没有明显增加碱性位的最高碱强度。他们测量了 513 K 时金属 Na 负载量与 2-丙醇的脱氢和脱水速率的关系(见图 4.2.9)。脱氢速率随 Na 含量的上升而线性增加。但是脱水速率开始时随 Na 含量增加而下降，在含量约为 1.5Na/超笼时达到最小，而后随 Na 含量增加而增加。负载 NaO_x 的 NaX 催化剂上有类似的结果。在相同 Na 含量时金属负载 Na 的 NaX 活性要远高于负载 NaO_x 的样品。

测定了不同类型沸石和 Al_2O_3 负载 Na 催化剂上 2-甲基-3-丁炔-2-醇(MBOH)的反应。所有催化剂上都形成丙酮，说明反应是碱催化的分解。反应的活性与用于浸渍分解 NaN_3 的沸石类型有关。反应活性次序为 NaX$>$NaY$>$NaL$>$Naβ$>$$Al_2O_3$。[76]

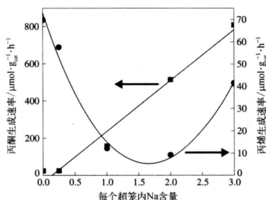


图 4.2.9 Na/NaX 催化剂上丙酮和丙烯的形成速率与 Na 负载量的关系

引自 E. J. Doskocil, P. J. Mankidy, *Appl. Catal. A*, **252**, 119 (2003), Fig. 6。

参考文献

[1] D. Barthomeuf, A. Mallmann, *Stud. Surf. Sci.*, **37**, 365 (1988).

[2] D. Barthomeuf, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **38**, 521 (1996).

[3] C. B. Dartt, M. E. Davis, *Catal. Today*, **19**, 151 (1994).

[4] Y. Ono, *Catal. Today*, **38**, 321 (1997).

[5] J. Weitkamp, M. Hunger, U. Rymsa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **48**, 255 (2001).

[6] R. J. Davis, *J. Catal.*, **216**, 396 (2003).

[7] J. Weitkamp, M. Hunger, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **16**, 787 (2007).

[8] M. Sánchez-Sánchez, T. Blasco, *Catal. Today*, **143**, 293 (2009).

[9] Y. N. Sidorenko, P. N. Galich, V. S. Gutyrya, V. G. Illin, I. E. Neimark, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **175**, 177 (1967).

[10] T. Yashima, K. Sato, T. Hayashi, N. Hara, *J. Catal.*, **26**, 303 (1972).

[11] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, **88**, 42 (1984).

[12] D. Barthomeuf, *Mater. Chem. Phys.*, **18**, 553 (1988).

[13] D. Barthomeuf, in *Catalysis and Adsorption by Zeolites*, (eds. G. Oehlmann et al.), Elsevier Science Publisher B. V. Amsterdam, 1991, p. 157.

[14] D. Barthomeuf, in *Acidity and Basicity of Solids: Theory, Assessment and Utility*, (eds. J. Fraissard, L. Petrakis) NATO ASI ser. C, Vol. 44, p. 181, Kluwer Academic Publishers, 1994.

[15] R. T. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2259 (1983).

[16] W. J. Mortier, *J. Catal.*, **55**, 138 (1978).

[17] R. Borade, A. Sayari, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5989 (1990).

[18] M. Huang, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Catal.*, **137**, 322 (1992).

[19] M. Huang, S. Kaliaguine, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 4231 (1993).

[20] M. Huang, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10005 (1992).

[21] D. Murphy, P. Massiani, R. Franck, D. Barthomeuf, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 639 (1997).

[22] D. Murphy, P. Massiani, R. Franck, D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6731 (1996).

[23] M. Sánchez-Sánchez, T. Blasco, *Chem. Commun.*, 491 (2000).

[24] M. Sánchez-Sánchez, T. Blasco, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3443 (2002).
[25] Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.*, **112**, 427 (1988).
[26] T. L. Barr, *Zeolites*, **10**, 760 (1990).
[27] W. Grünert, M. Muhler, K.-P. Schröder, J. Sauer, R. Schlögl, *J. Phys. Chem.*, **98**, 10920 (1994).
[28] T. Yashima, H. Suzuki, N. Hara, *J. Catal.*, **33**, 486 (1974).
[29] A. Philippou, J. Rocha, M. W. Anderson, *Catal. Lett.*, **57**, 151 (1999).
[30] P. Concepción-Heydorn, C. Jia, D. Herein, N. Pfaender, H. G. Karge, F. C. Jentoft, *J. Mol. Catal. A*, **162**, 227 (2000).
[31] A. Corma, R. M. Martín-Aranda, F. Sánchez, *J. Catal.*, **126**, 192 (1990).
[32] J. Shabtai, R. Lazar, E. Biron, *J. Mol. Catal.*, **27**, 35 (1984).
[33] W. F. Hölderich, in *Acid-Base Catalysis* (eds. K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi, T. Tanaka) Kadansha, Tokyo, 1988, p. 1－20.
[34] A. Corma, V. Fornés, R. M. Martín-Aranda, H. Garcia, J. Primo, *Appl. Catal.*, **59**, 237 (1990).
[35] R. Ballini, F. Bigi, E. Gogni, R. Maggi, G. Sartori, *J. Catal.*, **191**, 348 (2000).
[36] A. Corma, R. M. Martín-Aranda, *J. Catal.*, **130**, 130 (1991).
[37] M. Huang, S. Kaliaguine, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **78**, 559 (1993).
[38] A. Philippou, M. Naderi, J. Rocha, M. W. Anderson, *Catal. Lett.*, **53**, 221 (1998).
[39] A. Philippou, J. Rocha, M. W. Anderson, *Catal. Lett.*, **57**, 151 (1999).
[40] A. Philippou, M. W. Anderson, *J. Catal.*, **189**, 395 (2000).
[41] Y. Goa, P. Wu, T. Tatsumi, *J. Catal.*, **224**, 107 (2004).
[42] P. E. Hathaway, M. E. Davis, *J. Catal.*, **116**, 263 (1989).
[43] P. E. Hathaway, M. E. Davis, *J. Catal.*, **116**, 279 (1989).
[44] P. E. Hathaway, M. E. Davis, *J. Catal.*, **119**, 497 (1989).
[45] H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, *Chem. Lett.*, **20**, 1881 (1991).
[46] J. C. Kim, H.-X. Li, C.-Y. Chen, M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, **2**, 413 (1994).
[47] F. Yagi, N. Kanuka, H. Tsuji, S. Nakata, H. Hattori, *Micropor. Mater.*, **9**, 229 (1997).
[48] M. Hunger, U. Schek, J. Weitkamp, *J. Mol. Catal. A*, **134**, 97 (1998).
[49] F. Yagi, H. Hattori, *Micropor. Mater.*, **9**, 247 (1997).
[50] F. Yagi, H. Tsuji, H. Hattori, *Micropor. Mater.*, **9**, 237 (1997).
[51] S. V. Bordawekar, R. Davis, *J. Catal.*, **189**, 79 (2000).
[52] E. J. Doskocil, P. J. Mankidy, *Appl. Catal. A*, **252**, 119 (2003).
[53] E. J. Doskocil, R. J. Davis, *J. Catal.*, **188**, 353 (1999).
[54] J. Li, R. J. Davis, *Appl. Catal. A*, **239**, 59 (2003).
[55] J. Zhu, Y. Chun, Y. Wang, Q. Xu, *Catal. Today*, **51**, 103 (1999).
[56] M. Laspéras, H. Cambon, D. Brunel, I. Rodriguez, P. Geneste, *Micropor. Mater.*, **1**, 343 (1993).
[57] M. Laspéras, H. Cambon, D. Brunel, I. Rodriguez, P. Geneste, *Micropor. Mater.*, **7**, 61 (1996).
[58] I. Rodriguez, H. Cambon, D. Brunel, M. Laspéras, P. Geneste, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **78**, 623 (1993).

[59] I. Rodriguez, H. Cambon, D. Brunel, M. Laspéras, *J. Mol. Catal. A*, **130**, 195 (1998).
[60] U. Rymsa, M. Hunger, J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **125**, 197 (1999).
[61] U. Meyer, W. F. Hölderich, *J. Mol. Catal. A*, **142**, 213 (1999).
[62] US Pat. 5231187, assigned to Merck & Co., Inc. (1993) Cited in ref. 3.
[63] K. R. Koelstra, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 1005 (1995).
[64] K. R. Koelstra, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 431 (1997).
[65] S. Ernst, T. Bongers, C. Casel, S. Munsch, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **125**, 367 (1999).
[66] M. Ziolek, A. Michalska, J. Kujawa, A. Lewandowska, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **141**, 411 (2002).
[67] A. Michalska, M. Daturi, J. Saussey, I. Noeak, M. Ziolek, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **90**, 362 (2006).
[68] R. M. Dessau, *Zeolites*, **10**, 205 (1990).
[69] J. J. Alcaraz, B. J. Arena, R. D. Gillespie, J. S. Holmgren, *Catal. Today*, **43**, 89 (1998).
[70] A. Beres, I. Hannus, I. Kiricsi, *J. Therm. Anal.*, **46**, 1301 (1996).
[71] L. R. M. Martens, P. J. Grobet, W. J. M. Vermeiren, P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 935 (1986).
[72] L. R. M. Martens, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Nature*, **315**, 568 (1985).
[73] L. R. M. Martens, W. J. M. Vermeiren, D. R. Huybrechts, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Proc. 9th Inter. Congr. Catal. Calgary*, 1988, Vol. 1, 420.
[74] S. V. Bordawekar, R. J. Davis, *J. Catal.*, **189**, 79 (2000).
[75] U. Meyer, H. Gorzawski, W. F. Hölderich, *Catal. Lett.*, **59**, 201 (1999).
[76] L. Martins, W. Hölderich, D. Cardoso, *J. Catal.*, **258**, 14 (2008).

4.3 磷酸盐、磷灰石

4.3.1 金属磷酸盐

利用指示剂法测定了碱金属和碱土金属磷酸盐的碱性质[1]，结果见表 4.3.1。在所研究的磷酸盐中，K_3PO_4的碱强度最高，$Ca_3(PO_4)_2$和 Na_3PO_4有弱碱性位。磷酸盐上对双丙酮醇的逆醛醇缩合反应的催化活性与其碱强度一致。

表 4.3.1 碱金属和碱土金属磷酸盐的碱强度

磷酸盐原料	焙烧温度/K	碱强度(H_-)[a]			
		7.1	9.3	15.0	17.2
Li_3PO_4	295～673	—	—	—	—
$Na_3PO_4\cdot12H_2O$	295～973	+	+	—	—
$Na_2HPO_4\cdot12H_2O$	295～333	—	—	—	—
	423～773	+	+	—	—

续 表

磷酸盐原料	焙烧温度/K	碱强度(H_-)			
		7.1	9.3	15.0	17.2
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	295~673	−	−	−	−
$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	295~773	−	−	−	−
K_3PO_4	295~1 073	+	+	+	+
K_2HPO_4	295~773	+	−	−	−
KH_2PO_4	295~673	−	−	−	−
$Ca_3(PO_4)_2$	295~873	+	+	−	−
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	295~673	−	−	−	−

[a] +或−表示有或无。
引自 A. Tada, *Bull. Chem. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **48**, 1391 (1975), p. 1391, Table 1。

磷酸钙 $Ca_3(PO_4)_2$ 对于苯酚甲基化形成邻甲酚和 2,6-二甲酚的反应具有很高的选择性。[2]在 733 K 苯酚转化率 77.7%时,邻位甲基化的选择性为 68.2%。基于甲醇的选择性也很高(93%),只有一小部分甲醇发生分解。$Ca_3(PO_4)_2$ 有 $H_- \geqslant 7.1$ 的碱性位。$CaHPO_4$,$Ca(H_2PO_4)_2$ 和 BPO_4 上没有碱性位,这些磷酸盐对于邻位烷基化的活性和选择性都很低。

磷酸钾 K_3PO_4 对于 2-辛酮与氰基三甲基硅烷的氰硅烷化反应具有很高的活性。[3]相反,酸性的磷酸盐 $CaHPO_4$ 和 Ni_3PO_4 则完全没有活性。

在甲苯与甲醇的烷基化反应中,773 K 时 K_3PO_4/活性碳和 $Ca_3(PO_4)_2$ 上选择性生成乙苯。[4]

合成的二磷酸盐 $Na_2CaP_2O_7$ 对于碱催化反应如 Knoevenagel 缩合和 Michael 加成具有很好的活性。[5~7] $Na_2CaP_2O_7$ 存在时,在甲醇或乙醇中甲醛与活泼亚甲基室温下即可发生反应。[5]水的加入可大大促进反应,几分钟内就达到定量产率。

钾离子交换的层状磷酸氢锆 $Zr(KPO_4)_2$ 在无溶剂条件下对于 β-二羰基化合物的 Michael 加成[8]以及甲醛和活泼亚甲基化合物的 Knoevenagel 缩合反应[9]有很好的活性。$Zr(KPO_4)_2$ 由层状磷酸锆经剥离、丙胺嵌入及 K^+ 离子交换制备,比表面为 15.5 $m^2 \cdot g^{-1}$。表面的$=P-O^-$ 基团被认为是强 Brønsted 碱性位。[9]

4.3.2 羟基磷灰石、氟磷灰石

有文献对羟基磷灰石[$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HAP]的制备和表征进行过综述。[10]

羟基磷灰石 $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$ 的酸碱性与其组成有关。[11,12]羟基磷灰石可以从化学计量组成(HAP, $x=0$)变到缺钙的非化学计量组成(NHAP, x 一直到 1),其晶体结构没有任何不同。[13]对于 Ca/P 的适度变化,钙的缺陷有质子补偿。化学计量组成的羟基磷灰石是碱性的,而 NHAP 由于质子存在变为酸性。

Kibby 和 Hall 详细研究了羟基磷灰石上的醇脱水反应。[11] HAP 可以催化醇的脱水和脱氢反应,而 NHAP($x=1$)是酸性的,因而只对脱水有活性。[11,13] NHAP 上的脱水反应速率要

远快于 HAP 上的。从实验结果看，脱水反应通过“类似 E1 机理”在酸性位上进行。另一方面，脱氢反应则通过负电荷中间态。在 HAP 上发生从醇到酮的氢转移反应速率要远快于在 NHAP 上的。醇脱氢和氢转移可能在同一活性位上进行，并通过相同的反应中间体。[14]

在乙醇反应中，NHAP($x=0.46$)上主要为脱水反应，而在 HAP($x=0\sim0.1$)上由于 Guerbet 反应 1-丁醇是主要产物。[12]

Imizu 等研究了羟基磷灰石在真空条件下高温处理对于 1-丁烯异构化反应活性的影响。[15] 573 K 抽空处理的 HAP 无活性。当 HAP 经过 973 K 抽空处理，异构化在 273 K 即可进行，生成高顺/反比的 2-丁烯。吸附 CO_2 后催化活性完全被抑制。顺-2-丁烯-d_0 和顺-2-丁烯-d_8 混合物的反应结果显示异构化通过分子内氢转移的方式进行，以上的结果说明 HAP 经过高温抽空处理后产生了强碱性位。

羟基磷灰石(HAP)对于许多羰基化合物的氰硅烷化反应有很高的活性。[3] 例如，273 K 时在甲苯溶剂中苯甲酮与三甲基氰硅烷的反应，经过 0.3 h 加成产物的产率就达 98%。加入 CCl_3COOH 后反应被完全抑制，说明羟基磷灰石是碱性的(见图 2.3.1)。许多羰基化合物与三乙氧基硅烷的氢化硅烷化反应在羟基磷灰石上 363 K 即可进行(见6.4.3 节)。[16]

合成的羟基磷灰石是硫醇 Michael 加成有效的催化剂，可得到高产率的查耳酮衍生物(见 5.5.2 节)[17]，对烯烃环氧化同样有效。[18]

在没有有机溶剂存在下，$NaNO_3$ 修饰的羟基磷灰石和天然磷酸盐上可以发生腈类化合物如苄腈的水合反应[19]，高选择性地得到高产率的相应氨化合物。

羟基磷灰石和氟磷灰石 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ 是无溶剂 Knoevenagel 缩合反应的有效催化剂。[20~22] 加入水或苯基三乙基氯化铵(BTEAC)或两者同时加入可增加反应的活性。用水或苯基三乙基氯化铵活化的羟基磷灰石和氟磷灰石是极佳的 Knoevenagel 缩合反应催化剂，几分钟内即可得到非常高的产率。

羟基磷灰石和氟磷灰石负载 KF 对 Knoevenagel 缩合的反应速率也有促进作用。[23] 图 4.3.1 表示的是羟基磷灰石(HAP)、氟磷灰石(FAP)、KF/羟基磷灰石和 KF/氟磷灰石上苯甲醛与丙二腈反应的动力学曲线。反应的活性次序为 FAP<HAP<KF/FAP<KF/HAP。

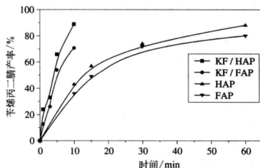


图 4.3.1　室温下 FAP, HAP, KF/FAP, KF/HAP 上苯甲醛与丙二腈反应生成烯烃的动力学

反应条件：苯甲醛 1.5 mmol，丙二腈 1.5 mmol，催化剂 0.1 g，溶剂甲醇 1 mL。

引自 A. Smahi, A. Solhy, H. El Badaoui, A. Amoukal, A. Tikad, M. Maizi, S. Sebti, *Appl. Catal. A*, **250**, 151 (2003), p. 157, Fig. 8。

4.3.3　天然磷酸盐

Sebti 和同事们详细研究了一种天然磷酸盐在碱催化反应诸如 Knoevenagel 缩合和 Michael 加成中的催化应用。[24~28]这种天然磷酸盐来源于 Khouriga 地区（摩洛哥）提取的一种矿石，其结构与氟磷灰石类似。负载 KF 或 $NaNO_3$（或 $LiNO_3$）后再经过焙烧可以大大提高其活性。

参考文献

[1] A. Tada, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **48**, 1391 (1975).

[2] F. Nozaki, I. Kimura, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **50**, 614 (1977).

[3] K. Higuchi, M. Onaka, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **66**, 2016 (1993).

[4] T. Sodezawa, I. Kimura, F. Nozaki, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **52**, 2431 (1979).

[5] J. Bennazha, M. Zahouily, S. Sebti, A. Boukhari, E. M. Holt, *Catal. Commun.*, **2**, 101 (2001).

[6] M. Zahouily, M. Salah, J. Bennazha, A. Rayadh, S. Sebti, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 3255 (2003).

[7] M. Zahouily, Y. Abrouki, A. Rayadh, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 7729 (2002).

[8] U. Constantino, F. Marmottini, M. Curini, O. Rosati, *Catal. Lett.*, **22**, 333 (1993).

[9] M. Curini, F. Epifano, M. C. Marcotullio, O. Rosati, A. Tsadjout, *Synth. Commun.*, **32**, 355 (2002).

[10] T. S. B. Narasaraju, D. E. Phebe, *J. Mater. Sci.*, **31**, 1 (1996).

[11] C. L. Kibby, W. K. Hall, *J. Catal.*, **29**, 144 (1973).

[12] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *J. Catal.*, **259**, 183 (2008).

[13] J. A. S. Bett, L. G. Christner, W. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5535 (1967).

[14] C. L. Kibby, W. K. Hall, *J. Catal.*, **31**, 65 (1973).

[15] Y. Imizu, M. Kadoya, H. Abe, H. Itoh, A. Tada, *Chem. Lett.*, **11**, 415 (1982).

[16] M. Onaka, K. Higuchi, H. Nanami, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **66**, 2638 (1993).

[17] M. Zahouily, Y. Abrouki, A. Rayadh, S. Sebti, *Catal. Commun.*, **4**, 521 (2003).

[18] U. R. Pillai, E. Sahle-Demessie, *Appl. Catal. A*, **261**, 69 (2004).

[19] F. Bazi, H. El Badaoui, S. Tamani, S. Sokori, A. Solhy, D. J. Macquarrie, S. Sebti, *Appl. Catal. A*, **301**, 211 (2006).

[20] S. Sebti, R. Tahir, R. Nazih, A. Saber, S. Boulaajaj, *Appl. Catal. A*, **228**, 155 (2002).

[21] S. Sebti, N. Nasih, R. Tahir, L. Salhi, A. Saber, *Appl. Catal. A*, **197**, L187 (2000).

[22] M. Zahouily, M. Salah, B. Bahlaouan, B. Mounir, A. Rayadh, S. Sebti, *Catal. Lett.*, **96**, 57 (2004).

[23] A. Smahi, A. Solhy, H. El Badaoui, A. Amoukal, A. Tikad, M. Maizi, S. Sebti, *Appl. Catal. A*, **250**, 151 (2003).

[24] S. Sebti, A. Saber, A. Rhihil, R. Nazih, R. Tahir, *Appl. Catal. A*, **206**, 217 (2001).

[25] S. Sebti, A. Solhy, R. Tahir, S. Abdelatif, S. Boulaajaj, J. A. Mayoral, J. I. Garcia, J. M. Fraile, A. Kossir, H. Oumimoun, *J. Catal.*, **213**, 1 (2003).

[26] S. Sebti, A. Solhy, A. Smahi, A. Kossir, H. Oumimoun, *Catal. Commun.*, **3**, 335 (2002).

[27] S. Sebti, A. Smahi, A. Solhy, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1813 (2002).

[28] Y. Abouki, M. Zahouily, A. Rayadh, B. Bahlaouan, S. Sebti, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 8951 (2002).

4.4 金属氮氧化物

当一些金属氧化物中的 O 原子被 N 原子部分取代后会产生碱性，对碱催化反应具有活性。这些金属氧化物包括氧化硅、磷酸铝、钒酸铝、磷酸锆和无定形或结晶的硅铝酸盐。

氮氧化物的碱催化作用最早由 Lednor 和 de Ruiter 报道氮氧化硅时提出。[1]不久之后，通过对磷酸铝、钒酸铝和磷酸锆进行氮化处理得到了相应的氮氧化物，并研究了其碱催化反应活性。氮化处理还被用于一些规整的微孔和介孔材料，得到的材料保持了原有的孔特性，在催化反应中显示特有的孔道结构所产生的性质。

4.4.1 制备

最常用的金属氮氧化物的制备方法是高温下将金属氧化物与 NH_3反应。比如氮氧化硅的制法就是 SiO_2在 1 373 K 的 NH_3气氛中加热。[2]氮化的程度与结晶度有关，在相同氮化温度下无定形 SiO_2生成的样品的氮含量要高于结晶 SiO_2 的。[1]二氧化硅气凝胶在 1 373 K时 NH_3处理 24 h，得到的氮氧化物组成为 Si_2N_2O，也就是含氮 28 *wt*%，其比表面为 150 $m^2 \cdot g^{-1}$。磷酸铝($AlPO_4$)在 NH_3气氛中加热处理(温度可至 1 073 K)，就可得到氮氧化磷酸铝。氮化的程度取决于温度与时间。NH_3处理形成不同的 N 物种，也与处理温度有关。氮化处理对比表面影响不大。[3]

氮化处理的合适温度取决于金属氧化物的种类。表 4.4.1 总结了 NH_3处理金属氧化物制备氮氧化物的温度。含 P(或 V)的金属氧化物比只有 Si，Al 而没有 P(或 V)的氧化物更容易氮化。

表 4.4.1　不同金属氧化物氮化处理的温度

金属氧化物前驱体	NH_3处理温度/K	金属氮氧化物
磷酸铝(AlPO)	1 023～1 073	AlPON
磷酸镓铝(AlGaPO)	1 023	AlGaPON
磷酸锆(ZrPO)	823～1 073	ZrPON
钒酸铝(VAlO)	823～1 073	VAlON
氧化硅(SiO_2)，SBA-15	1 073～1 323	
$AlPO_4$-5	1 073～1 148	
NaY	1 123	
ZSM-5	1 323～1 373	

除 NH_3处理外，还有两种制备氮氧化物的方法。一种是液相合成。[4]氮氧化硅的合成方法如下：$SiCl_4$的苯和环己烷混合溶液与液氨反应，生成二酰亚胺硅和氯化铵沉淀。后者可以用液氨洗去，将剩余的物质在 1273 K 氨气气氛中加热 5 h 得到含 Si 57%，N 25%和

O 23%的无定形产物。产物中的氧可能来源于在操作水气敏感的$SiCl_4$或空气敏感的二酰亚胺硅时未除干净的空气。

Kapoor 和 Inagaki 报道了另一种方法：直接用N_2进行氮化。[5]他们用的前驱体为乙烷桥联的具有六方对称结构的介孔氧化硅(含≡Si—CH_2—CH_2—Si≡单元)。将前驱体在N_2气氛下 973 K 以上温度加热形成介孔的氮氧化硅。氮化和焙烧温度高至 1 273 K 时介孔结构仍可保持。

MCM-48 和 MCM-41 在高温下氮化后仍保持介孔结构。Xia 和 Mokaya 制备了不含 Na 的 MCM-48，在空气中 823 K 焙烧 6 h 后用NH_3在 1 173 K 下进行氮化。氮化处理后，d 值、孔体积和孔径都明显减小，但比表面增加了约 7%。值得注意的是当 MCM-48 在空气中 1 127 K 焙烧与氮化处理相同的时间(即 20 h)，结构几乎完全被破坏，比表面和孔体积分别为 62 $m^2 \cdot g^{-1}$ 和 0.07 $cm^3 \cdot g^{-1}$。这表明在氮化过程中氨气气氛是维持规整结构的重要因素。[6,7]

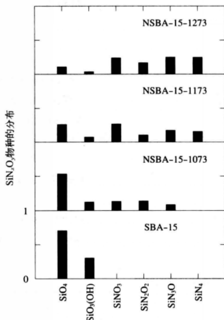


图 4.4.1 SBA-15 和氮化 SBA-15(NSBA-15)上 SiN_xO_y 物种($x=0\sim4$, $y=(4-x)$)的分布(这些结果由^{29}Si MAS NMR 测得)

引自 N. Chino, T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **87**, 15 (2005), Fig. 5。

ZSM-5 的 NH_3 氮化温度到 1 323 K，NaY 和 $AlPO_4$-5 的 NH_3 氮化温度到 1 173 K时，它们的晶体结构仍能保持。[8,9]

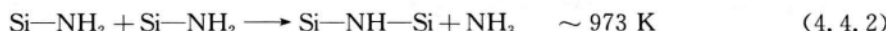
4.4.2 氮化机理

Chino 和 Okubo 研究了高温下 NH_3 处理 SiO_2形成氮氧化硅的反应机理。[10]他们使用的 SiO_2 是介孔 SBA-15。[10] IR 上 O—H 和 N—H 伸缩振动和^{29}Si MAS NMR 被用来探测结构的变化，结果表明在 873～973 K 温度范围内只形成 NH_2基团，在 973～1 073 K 时除了 NH_2基团外还形成了 Si—NH—Si 基团。1 173 K 以上，NH_2基团基本上消失，变成 NH 基团为主。^{29}Si MAS NMR 可以用来区分不同的 Si 组分：SiO_4，$SiO_3(OH)$，$SiNO_3$，SiN_2O_2，SiN_3O 和 SiN_4。这些组分的含量随氮化温度变化而变化，结果见图4.4.1。

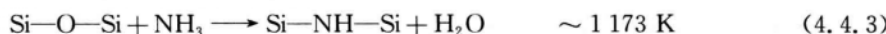
根据 IR 和^{29}Si MAS NMR 的实验结果，Chino 和 Okubo 认为随 NH_3处理温度升高，氮化按下列反应进行：



$$Si—OH + NH_3 \longrightarrow Si—NH_2 + H_2O \qquad \sim 873\ K \qquad (4.4.1)$$



$$Si—NH_2 + Si—NH_2 \longrightarrow Si—NH—Si + NH_3 \qquad \sim 973\ K \qquad (4.4.2)$$



$$Si—O—Si + NH_3 \longrightarrow Si—NH—Si + H_2O \qquad \sim 1\,173\ K \qquad (4.4.3)$$



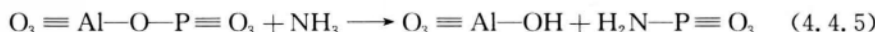
$$Si—NH_2 + Si—NH—Si \longrightarrow N(Si)_3 + NH_3 \qquad \sim 1\ 273\ K \qquad (4.4.4)$$

Wang 和 Liu 报道的结果与此类似。[11]

氮化的磷酸铝 AlPON 被研究最多的是其催化性能。用 NH_3 氮化磷酸铝在低于 923 K 时几乎不发生，在 1 073 K 以上 PH_3 开始被消除。[12]

Benítez 等用 XPS 研究了 AlPON[12]，他们发现氮化后 Al_{2p} 的结合能(BE)并没有变，但 P_{2p} 和 N_{1s} 的结合能变低，说明 N 优先与 P 成键。1 563 cm^{-1} 处出现的峰表明 AlPON 骨架的链端基是—PNH_2 基团。

Blasco 等测量了在 1 073～1 123 K 和 1 273 K 下 NH_3 处理的 AlPON 的 ^{31}P，^{27}Al MAS NMR 和 IR 光谱。[13]他们在 IR 谱图上观察到了 1 550 cm^{-1} 和 3 480 cm^{-1} 的峰，分别对应 P—NH_2 基团的弯曲振动和伸缩振动。P—NH_2 基团由下列反应形成：



$$O_3 \equiv Al—O—P \equiv O_3 + NH_3 \longrightarrow O_3 \equiv Al—OH + H_2N—P \equiv O_3 \qquad (4.4.5)$$

1 273 K 下 NH_3 处理后出现了 $PO_{4-x}N_x$ 和磷酸铝鳞石英相。虽然 IR 光谱上观察到了对应于—NH—伸缩振动的 3 370 cm^{-1} 峰，但 NMR 谱上却没有对应 Al—NH—P 峰的出现。

Benítez 等测定了氮化程度不同的 AlPON 的 XPS 和 IR(DRIFTS)谱以研究样品的氮化过程。[14]氮化程度通过 NH_3 处理的温度与时间来调变。当氮化程度较低时，XPS 中 N_{1s} 峰在 398.9 eV，归属为—NH_2。氮化程度较高时，398.9 eV 的 N_{1s} 峰并未增强，但另一个 397.5 eV 的对应于结构氮(>N—，=N—，或—NH—)的峰则随氮化程度的增加而持续变强。当氮化程度较低时，IR(DRIFTS)光谱上出现 980 和 760 cm^{-1} 峰，分别归属为 P—O—P键的 ν_{as} 和 ν_a，这些峰随氮化处理而变弱，而对应于 P—N—P 或 P—NH—P 键 ν_{as} 的 910 cm^{-1} 峰则变强。与 P 结合的—NH_2 的 1 560 cm^{-1} 峰随氮化程度的增加而变强，而对应于 Al—OH 和 P—OH 的 3 785 和 3 670 cm^{-1} 峰减弱，对应于 N—H 伸缩振动的 3 350 cm^{-1} 峰增强。这表明氮化从 $AlPO_4$ 表面 P—O 键断裂开始，产生端基 P—NH_2。一旦表面 P—NH_2 达到饱和(超过 3.6 $wt\%$N)，体相的氮化发生。

如上所述，N 与 P 成键而不是与 Al。因为相对于 P—O 和 Al—N，P—N 和 Al—O 键强度更强。[14]

NH_3 高温处理后钒酸铝发生氮化形成氮氧化物(VAlPON)。在 XPS 谱中，673～873 K下 NH_3 处理的样品的 $V_{2p\,3/2}$ 的 BE 变小，而 500～1 273 K 处理后 Al_{2p} 的 BE 不变，表明氮化在 673～873 K 范围内开始，且只影响 V 的环境。[15]

NH_3 处理磷酸锆时，在 823～1 073 K 时发生氮化，形成氮氧化物(ZrPON)。[16]在氮化初期，形成表面氢化的物种，如 NH_4^+，NH_3，—NH_2 和—NH—。—NH_2 物种主要存在于 P 配位范围内。[17]随着氮化的进行，形成氮化物阴离子 N^{3-}。在 1 073 K 以上，P^V 被还原为 P^{III}，形成挥发性的磷化氢物种。当在 NH_3 气氛中升温到 1 573 K，磷彻底消失，出现 ZrO_2 和 $Zr_7N_4O_8$ 相。[18]

4.4.3 碱性位的表征

金属氮氧化物上的碱性位很弱，CO_2-TPD 无法准确测量出其碱强度。某些氮氧化物

的碱强度可以用 SO_2 吸附量热法和 $CDCl_3$ 吸附红外方法测定，并与其金属氧化物比较。

对于 ZrPON 和 AlGaPON，其 SO_2 微分吸附热分别为 130～160 kJ · mol^{-1}[17] 和 ～140 kJ · mol^{-1}[19]，低于 Al_2O_3 的 194 kJ · mol^{-1} 和 MgO 的 215 kJ · mol^{-1}，但高于 SiO_2 的 60 kJ · mol^{-1}。

$CDCl_3$ 吸附红外光谱上 C—D 伸缩振动峰也能反映出碱性位的强度。VAlON 和 AlGaPON 吸附 $CDCl_3$ 后出现 2 250 和 2 249 cm^{-1} 的红外峰，而当 $CDCl_3$ 吸附在 SiO_2，Al_2O_3，CsNaY 和 MgO 上，相应的峰出现在 2 265，2 253，2 243 和 2 230 cm^{-1} 处。氮氧化物的碱性位要强于 SiO_2，弱于 CsNaY 和 MgO，与 Al_2O_3 相当。

AlPON 的碱性位强度估计为 $H_-=10.7\sim11.2$。Massion 等比较了 AlPON 和不同 pK_a 的均相碱的催化活性。[20]他们使用了不同 pK_a 的反应物。苯甲醛与丙二腈（$pK_a=9$）或氰基乙酸乙酯（$pK_a=9$）的 Knoevenagel 缩合反应可以发生，但不与丙二酸乙酯（$pK_a=13$）反应。吡啶（$pK_a=5.25$）和吗啉（$pK_a=8.33$）都不能催化苯甲醛与丙二腈或氰基乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应，但吡咯烷（$pK_a=11.25$）可以，且活性与 AlPON 相当。考虑到 Corma 等报道 $H_->10.7$ 的碱性位可以催化 Knoevenagel 缩合反应[21,22]，含不同 N 量的 AlPON 样品的碱性位 H_- 应在 10.7～11.2。

4.4.4 催化性能

金属氮氧化物的催化性能研究主要集中在 Knoevenagel 缩合反应，尤其是苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合。



$$C_6H_5CHO + CH_2(CN)_2 \longrightarrow C_6H_5CH{=}C(CN)_2 + H_2O \qquad (4.4.6)$$

还研究了一些金属氮氧化物上的醇脱水与脱氢、甲苯烷基化和 1 - 丁烯异构化反应。

第一个用于催化反应的氮氧化物是氮氧化硅（SiON），Lednor 和 de Ruiter 研究了其在 323 K 时对于苯甲醛与氰基乙酸乙酯及与丙二腈的 Knoevenagel 缩合的活性。[2] SiON 由 SiO_2 在 1 373 K 下 NH_3 处理得到，比表面为 185 m^2 · g^{-1}，N 含量 28 *wt*%。[1]由于表面出现了 N，SiON 可作为固体碱催化剂，SiO_2 本身对于 Knoevenagel 缩合没有活性。虽然 SiON 可作为碱催化剂用于 Knoevenagel 缩合，但它对于 1 - 丁烯双键异构化反应没有活性，即使反应物温度达到 673 K。[4]

Inaki 等通过 NH_3 在不同温度（473 K 和 923 K）处理介孔氧化硅 FSM - 16 制备了介孔氮氧化硅。[23]对于 323 K 时苯甲醛与氰基乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应，对单位 N 的催化活性而言，473 K 处理的样品高于 923 K 处理的样品。473 K NH_3 处理生成一对 Si—NH_2 和 Si—OH，而 923 K 处理产生孤立的 Si—NH_2(OH)。他们认为 Si—NH_2 和 Si—OH对作为活性位对于 Knoevenagel 缩合反应更有效。

1 173 K 下 NH_3 处理 MCM - 48 得到的介孔氮氧化硅对于 333 K 时苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应有活性。[6]活性位被认为是表面的 NH_x 物种。

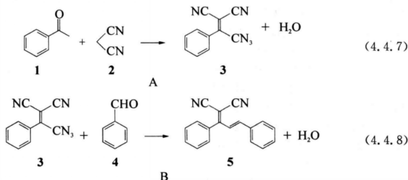
SBA - 15 在 1 273 K 下 NH_3 氮化处理后仍保持其介孔结构，对于 303 K 苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应有活性。[24]介孔氮氧化硅的活性远高于无定形的氮氧化硅和含 N 的晶化的微孔分子筛（$AlPO_4$ - 5 和 ZSM - 5）。

Grange 等报道了 AlPON 的催化活性。[3]他们通过 1 023～1 073 K 时 NH_3 处理磷酸铝(AlPO)制备 AlPON,并测定了其对于 323 K 时苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应的活性。含 20%N 的 AlPON 比商业 MgO 催化剂活性更高。在 N 含量为 2.6～22.0 wt%时活性随 N 含量增加而上升,红外观察到的 P—O 伸缩振动频率则随 N 含量增加而下降。虽然碱性位并没有确定,但 P—O 伸缩振动频率的减小反映出 AlPON 的碱性。[12]

Climent 等测量了不同 N 含量的 AlPON 催化剂上 333 K 时苯甲醛与氰基乙酸乙酯、丙二腈、丙二酸二乙酯的 Knoevenagel 缩合的反应速率。[22]所有反应速率随 N 含量增加而增加,但对于不同反应物反应速率与 N 含量的关系不同。与丙二腈反应的速率随 N 含量增加而线性增加,但与氰基乙酸乙酯和丙二酸二乙酯反应的速率则随 N 含量增加而指数增加。氮化形成的基团(—NH—/—NH_2)的比例随 N 含量增加而增加,也就是随 N 含量增加较强的碱性位(—NH—)增加。这说明对于丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应,—NH—和—NH_2 基团的催化活性相当,但对于氰基乙酸乙酯和丙二酸二乙酯的 Knoevenagel 缩合,—NH—比—NH_2基团活性更高。

与 MgO 和水滑石相比,AlPON 的一个特点是在苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中表现出高选择性。例如,Knoevenagel 缩合反应的产物有可能发生 Michael 加成形成丙二酸二乙酯。在 MgO 和水滑石上 Michael 加成都会发生,而在 AlPON 上则不会。AlPON 的碱强度对于 Knoevenagel 缩合反应足够强,而对于 Michael 加成则不够强。

由于 AlPON 上碱性位的强度中等,可以由乙酰苯、丙二腈和苯甲醛一锅法制备 1,1-二氰-2,4-二苯基-1,3-丁二炔(**5**)。[25]第一步是乙酰苯(**1**)与丙二腈(**2**)的 Knoevenagel 缩合形成 α-甲基苯亚甲基丙二腈(**3**)。第二步是 **3** 与苯甲醛(**4**)缩合形成目标产物 **5**,但需要比第一步更高的反应温度。一锅反应先是 **1** 和 **2** 在 AlPON 存在下于 373 K 进行,直到 **3** 的产率达到 90%,再加入苯甲醛,且反应温度提高到 423 K。6 h 后产物 **5** 的产率达 76%。MgO 和水滑石上则会形成相当量的副产物。



(4.4.7)

(4.4.8)

在 AlPON 上 2-丁醇和 1-丁醇都会发生脱水反应。因为 2-丁醇的碱性更高,2-丁醇比 1-丁醇更容易反应。在 AlPON 上 2-丁醇 473 K 时脱水形成 1-丁烯、反-2-丁烯和顺-2-丁烯,比例分别为 20%,41%和 39%。没有发生脱氢形成甲乙酮的反应。产物的分布为典型的 E1 机理。1-丁醇在更高的温度 548 K 下发生脱水反应,生成 1-丁烯(29%)、

反-2-丁烯(7%)、顺-2-丁烯(7%)和二丁醚(57%),脱氢形成丁醛的反应没有发生。这些结果说明2-丁醇即使在弱酸性位上也是通过E1机理发生脱水反应的,而1-丁醇在酸性位和碱性位协同作用下通过E2机理反应。而且,催化剂上没有强碱性位,因而不发生E1cB机理的脱水或脱氢。[26]

ZrPON可以催化323 K下苯甲醛和丙二腈的Knoevenagel缩合反应。反应活性随N含量增加而上升,但不是线性关系。当N含量低于5.4%时催化剂活性较低;当N含量超过5.4%,直至19%时,活性迅速增加。从零电荷点(PZC)的结果看,在N含量为5.4%时NH_x物种几乎是饱和的。这说明无论是—NH_2还是—NH—对Knoevenagel缩合反应都没有活性,活性位应该是在二价O原子被三价N原子取代时出现的氮化物的N^{3-}或非桥键O原子或双键O原子。[16,18]

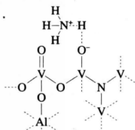


图4.4.2 氮氧化钒酸铝碱性位的模型

引自H. Wiame, C. Cellier, P. Grange, *J. Catal.*, **190**, 406 (2000), Scheme 3。

氮氧化钒酸铝(VAlON)可催化323 K下苯甲醛和丙二腈的Knoevenagel缩合反应。反应选择性是100%,缩合产物为苯亚甲基丙二腈。Michael加成,也就是另一个丙二酸负碳离子与苯亚甲基丙二腈双键的反应没有发生。反应活性与IR测得的表面NH_4^+量成正比。反应的活性位被认为是OH基团中的O,其负电荷因与NH_3作用而增加。活性位可以表述为V—O^{-} $^{+}H_4N$,其模型见图4.4.2。O^-抽取了丙二腈的一个H^+形成负碳离子,并被NH_4^+所稳定。苯甲醛也被酸性位(NH_4^+)活化,使得其与负碳离子的反应更活泼。有报道提出了酸碱相关的反应机理。[27]

1-丁醇在VAlON上发生脱氢反应,这与其他氮氧化物如VAlPON和AlGaPON主要发生脱水反应不同。[28]反应在423~523 K温度范围内发生,丁醛的选择性很高(至75%)。

Delsarte等发现AlGaPON对323 K时苯甲醛与丙二腈的Knoevenagel缩合反应有活性。[19,29]在He气氛中高温处理会使催化剂的活性下降。他们认为不稳定的N物种可能与反应有关。这些N物种是表面—NH_2基团和/或由于NH_3吸附后负电荷增加的表面O原子。

473 K时2-丁醇在AlGaPON上发生脱水反应。[30]反应活性随N含量增加而减少。丁烯异构体的选择性与$AlPO_4$和SiO_2-Al_2O_3上得到的相同,说明反应通过E1机理。在548 K 1-丁醇反应中,分子间脱水形成二丁醚是主要反应,这与AlPON上相同。在AlGaPON上脱氢只占很小一部分,这与AlPON的情况不同,在AlPON上没有丁醛形成。

对沸石和相关的微孔材料如$AlPO_4$-5,SAPO-11和ZSM-5进行氮化,测试了所得到的材料对于苯甲醛和丙二腈的Knoevenagel缩合的催化活性。

晶化的微孔材料$AlPO_4$-5经过NH_3在高于1 073 K氮化处理后对于353 K的Knoevenagel缩合反应具有活性,NH_3处理温度为1 148 K时得到材料的活性最高。其活性要低于由无定形$AlPO_4$制备的AlPON。

NaY沸石经过高于1 073 K氮化处理后对于Knoevenagel缩合反应具有更高的活性。当处理温度从1 073 K升至1 123 K时,其催化活性迅速增加。氮化的NaY活性要高于氮化的NaX。[9]

Xiong 等在 673 K 这样的低温下对 2 $wt\%$Ru 修饰的 SAPO－11 进行氮化，并测试了其对于 323 K 时 Knoevenagel 缩合反应的活性。[31] 活性位被认为是 AlN_4，AlN_2O_2 和 PN_4 基团，还有端基的—NH_2。没有 Ru 修饰，在 673～1 073 K 氮化的 SAPO－11 几乎没有活性。1 073 K 氮化处理后 SAPO－11 的比表面迅速下降。

Zhang 等通过 1 273 K 焙烧加 1 323 K 或 1 373 K 下 NH_3 处理制备了具有双孔结构的氮化 ZSM－5。[8] 所得材料对于 323 K 时 Knoevenagel 缩合反应具有活性，1 323 K 处理的样品活性较高。1 373 K 处理后晶体结构部分破坏。在 1 323 K 处理的样品上，甲苯烷基化发生在苯环上，没有侧链烷基化发生。NH_3 处理产生的碱性位的碱强度不足以在 773 K 时发生侧链烷基化，而剩余的酸性位则可催化 723 K 时苯环上的烷基化。

参考文献

[1] P. W. Lednor, R. de Ruiter, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 320 (1989).

[2] P. W. Lednor, R. de Ruiter, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 1625 (1991).

[3] P. Grange, P. Bastians, R. Conanec, R. Marchand, Y. Laurent, *Appl. Catal. A*, **114**, L191 (1994).

[4] P. W. Lednor, *Catal. Today*, **15**, 243 (1992).

[5] M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Lett.*, **32**, 94 (2003).

[6] Y. Xia, R. Mokaya, *Angew. Chem. Ind. Ed.*, **42**, 2639 (2003).

[7] Y. Xia, R. Mokaya, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2507 (2004).

[8] C. Zhang, Z. Xu, K. Wan, Q. Liu, *Appl. Catal. A*, **258**, 55 (2004).

[9] S. Ernst, M. Hartmann, S. Sauerbeck, T. Bongers, *Appl. Catal. A*, **200**, 117 (2000).

[10] N. Chino, T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **87**, 15 (2005).

[11] J. Wang, Q. Liu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **83**, 225 (2005).

[12] J. J. Benítez, J. A. Odriozola, R. Marchand, Y. Laurent, P. Grange, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **91**, 4477 (1995).

[13] T. Blasco, A. Corma, L. Fernández, V. Fornés, R. Guil-López, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4493 (1999).

[14] J. J. Benítez, A. Díaz, Y. Laurent, J. A. Odriozola, *J. Mater. Chem.*, **8**, 687 (1998).

[15] H. Wiame, L. Bois, P. L'Haridon, Y. Laurent, P. Grange, *Solid State Ionics*, **101－103**, 755 (1997).

[16] N. Fripiat, P. Grange, *Chem. Commun.*, 1409 (1999).

[17] N. Fripiat, R. Conanec, A. Auroux, Y. Laurent, P. Grange, *J. Catal.*, **167**, 543 (1997).

[18] N. Fripiat, V. Parvulescu, V. I. Parvulescu, P. Grange, *Appl. Catal. A*, **181**, 331 (1999).

[19] S. Delssarte, A. Auroux, P. Grange, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2821 (2000).

[20] A. Massion, J. A. Odriozola, Ph. Bastians, R. Conanec, R. Marchand, Y. Laurent, P. Grange, *Appl. Catal. A*, **137**, 9 (1996).

[21] A. Corma, V. Fornés, R. M. Martín-Aranda, F. Rey, *J. Catal.*, **134**, 58 (1992).

[22] M. J. Climent, A. Corma, V. Fornés, A. Frau, R. Guil-López, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.*, **163**, 392 (1996).

[23] Y. Inaki, Y. Kajita, H. Yoshida, K. Ito, T. Hattori, *Chem. Commun.*, 2358 (2001).

[24] K. Wan, Q. Liu, C. Zhang, J. Wang, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **77**, 1409 (2004).

[25] M. J. Climent, A. Corma, R. Guil-López, S. Iborra, *Catal. Lett.*, **74**, 161 (2001).
[26] S. Delsarte, P. Grange, *Appl. Catal. A*, **259**, 269 (2004).
[27] H. Wiame, C. Cellier, P. Grange, *J. Catal.*, **190**, 406 (2000).
[28] H. Wiame, L. Bois, P. L'Haridon, Y. Laurent, P. Grange, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **170**, 2017 (1997).
[29] S. Delsarte, P. Grange, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 3237 (2000).
[30] S. Delsarte, M. Florea, F. Maugé, P. Grange, *Catal. Today*, **116**, 216 (2006).
[31] J. Xiong, Y. Ding, H. Zhu, L. Yan, X. Liu, L. Liu, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1366 (2003).

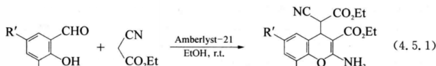
4.5 阴离子交换树脂

典型的离子交换树脂是以交链的聚苯乙烯为基底，所需要的活性基团在聚合后引入。阴离子交换树脂可分为强碱和弱碱两类，取决于功能基团是季铵（$-NR_3^+$）还是氨基（$-NR_2$）。实际使用的有两种结构类型的树脂。如果是胶体类型的树脂，在没有强极性化合物如水的存在下，树脂的网络结构就不会溶胀，反应物分子也就不能进入树脂内部，树脂颗粒中的活性基团无法与反应物分子接触。因此，在非水或非极性体系中，这些树脂几乎没有孔道结构，也就没有催化活性。大孔形树脂对于涉及弱极性反应物的反应来说更加有用。催化活性受交链度和水含量影响。阴离子交换树脂的缺点是抗高温和抗磨损能力较差。

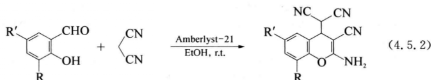
阴离子交换树脂可催化很多反应。氢氧化合物型的强碱阴离子交换树脂 IRA - 900 可以催化丙酮的醛醇加成制备二丙酮醇的反应。反应体系中加入水可增加催化剂寿命和生成二丙酮醇的选择性。[1]

对于 Knoevenagel 缩合反应，弱碱型树脂（氨型）比强碱型（铵型）更有效，而对于醛醇缩合和醇与丙烯腈的氰乙基化反应，强碱型树脂则更有效。[2] 阴离子交换树脂高的含水量和低的热稳定性限制了其应用。催化活性受水含量的影响非常大。弱碱性树脂对于 Knoevenagel 缩合反应很有效，即使反应物之一是酸，如氰乙酸与甲醛或环己酮的缩合。[3] 而且，氨基树脂的盐，如苯甲酸盐、苯乙酸盐等催化剂比单独的氨基树脂更有效。

弱碱树脂 Amberlyst - 21 是由邻羟基苯甲醛和氰基乙酸乙酯或丙二腈室温下制备取代的 4H -色烯的非常好的催化剂。[4] 在水杨醛与丙二腈的反应中，该催化剂可以循环使用 8 次，只是转化率略有下降（97%至 86%）（见 5.4.2 节）。



(4.5.1)



(4.5.2)

Amberlyst - 21 可以催化一系列化合物的硝基醛醇缩合制备 β -烷醇的反应。反应中没有脱水产物形成。[5]

Amberlyst - 27,一种含[$—N(CH_3)_3^+$]功能基团的大孔阴离子树脂,可催化硝基烷烃与许多亲电烯烃甚至是 β 位取代的烯烃的 Michael 加成反应。[6]在流动反应器中实现了甲苯溶液里的 1 -氧代茚满- 2 -羧酸甲酯与甲基乙烯基酮的 Michael 反应。[7]

在强碱如甲醇钠存在的情况下,甲醇与一氧化碳发生羰基化反应生成甲酸甲酯。Girolamo 和同事们研究了不同类型阴离子交换树脂上的这个反应。[8~10]



$$CH_3OH + CO \longrightarrow HCOOCH_3 \tag{4.5.3}$$

表 4.5.1 和 4.5.2 分别列出了所使用的碱性离子交换树脂的特性及催化反应结果。每个树脂都经过活化以保证所有的 Cl^- 被 OH^- 交换,随后被 CH_3O^- 取代。强碱树脂 Amberlyst - 26 和 IRA 900 的活性(以转换频率为基础)要高于甲醇钠工业催化剂。由于其易碎性,Amberlyst - 27 的活性要低于 Amberlyst - 26 的。乙醇胺功能化的 IRA - 416 由于其碱性基团的碱性较弱因而活性较低。虽然存在失活,Amberlyst - 26 的活性可以简单地通过碱液清洗来恢复。催化剂在 343 K 仍十分稳定。高热稳定性被认为是由于在反应条件下—OH 离子已被—OMe 所取代。

表 4.5.1 阴离子交换树脂的特性

树 脂	形貌	功能基团[a]	水分/%	交换容量/mmol · g^{-1}	最高操作温度/K
Amberlyst - 26	大孔	I	61	4.4	333
Amberlyst - 27	大孔	I	45	2.6	333
IRA - 900	大孔	I	59	3.7	333
IRA - 400	胶体	I	46	4.4	333
IRA - 416	胶体	II	50	3.8	308

[a] 功能基团:I=$—CH_2N(CH_3)_3^+OCH_3^-$, II=$—CH_2N(CH_3)_2(CH_2CH_2OH)^+OCH_3^-$。
引自 C. Carlini, M. Di Girolamo, M. Marchionna, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **119**, 491 (1998), p. 492, Table 1。

表 4.5.2 碱催化剂上的甲醇羰基化反应[a]

催 化 剂	转化率/%	TOF/h^{-1}
EtONa	32	22.4
$MeONBu_4$	15	10.5
Amberlyst - 26	40	28.0
Amberlyst - 27	29	20.3
IRA - 900	34	23.8
IRA - 400	40	28.0
IRA - 416	19	13.3

[a] 反应条件为 MeOH:1.25 mmol; CO:5 MPa, 333 K; 催化剂:3.57 meq. 反应时间 5 h, TOF 为 3 h 后的转换频率。
引自 C. Carlini, M. Di Girolamo, M. Marchionna, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **119**, 491 (1998), p. 492, Table 2。

反应的机理如下：



$$MeO^- + CO \longrightarrow (MeOCO)^- \quad (4.5.4)$$



$$(MeOCO)^- + MeOH \longrightarrow HCOOMe + MeO^- \quad (4.5.5)$$

强碱树脂对于乙醇和己醇羰基化生成相应的烷基甲酸盐同样有效。[9]表 4.5.3 为己醇的羰基化反应结果。

表 4.5.3 碱催化剂上的己醇羰基化反应[a)]

催 化 剂	转化率/%		TOF/h^{-1}
	3 h	5 h	
Amberlyst - 26	68	85	79.3
Amberlyst - 27	16	27	18.6
IRA - 900	47	61	54.8
IRA - 400	84	89	98.0
IRA - 416	12	20	14.0

a) 反应条件为己醇：1 mmol；CO：5 MPa，333 K，催化剂：2.85 meq. TOF 为 3 h 后的转换频率。
引自 C. Carlini, M. Di Girolamo, M. Marchionna, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **119**, 491 (1998), p. 492, Table 4。

Mitsubishi 化学公司发明了一种热稳定的阴离子交换树脂。该树脂以—$(CH_2)_4N(CH_3)_3^+$替代—$CH_2N(CH_3)_3^+$基团嫁接于聚苯乙烯的苯环上，其最高操作温度达 373 K。[11] Aika 等将此树脂用于甲醇羰基化。[12]在 373～393 K 时 5 min 内甲醇羰基化程度即达到平衡转化率的 80%，40 min 内达到平衡。接着他们尝试利用加氢催化剂（Raney 铜）和树脂一起直接从 CO 和 H_2 合成甲醇，因为甲酸甲酯加氢形成甲醇。



$$HCOOCH_3 + 2H_2 \longrightarrow 2CH_3OH \quad (4.5.6)$$

393 K 反应 4 h，72%的 CO 转化生成 33 mmol 甲醇和 6.9 mmol 甲酸甲酯。以上方法提供了一条温和的合成甲醇途径。

有报道研究了流动反应器中一系列带有叔胺和季铵离子的阴离子树脂上碳酸亚乙酯与甲醇的酯基转移反应。[13] Amberlite IRA - 68，丙烯酸-二乙烯基苯聚合物上嫁接二甲胺功能基团，催化此反应能得到 23.8%碳酸二甲酯和乙二醇。估计选择性分别为 98 mol%和>99 mol%。在 Amberlyst - 21（带有二甲胺功能基团的大孔树脂）上得到类似的结果。Amberlite IRA - 68 的寿命超过 1 000 h。反应性能没有下降，树脂的物理特性如外观、颜色及组成显示没有变坏。[13]还研究了在浆态床反应器中二乙基胺和三甲基铵功能基团的阴离子交换树脂催化剂上该反应的表现。[14,15]

当—COOH 型的弱酸性离子交换树脂（Amberlite IRC - 50）被 $H_2N(CH_2)_nN(CH_3)_2^+OH^-$（$n=2\sim5$）部分交换，树脂能有效催化 Knoevenagel 缩合反应。[16]反应的活性取决于 n 的大小和交换的程度。反应被认为是酸性组分—COOH 和被—COO^- 固定的铵基团共同作用的结果。

参考文献

[1] G. G. Podrebarac, F. T. T. Ng, G. L. Rempel, *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 2991 (1997).
[2] M. J. Astle, J. A. Zaslowsky, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2867 (1952).
[3] M. J. Astle, W. C. Gergel, *J. Org. Chem.*, **21**, 493 (1956).
[4] J. S. Yadav, B. V. Subbareddy, M. J. Gupta, I. Prathap, S. K. Pandy, *Catal. Commun.*, **8**, 2208 (2007).
[5] R. Ballini, G. Bosica, P. Forconi, *Tetrahedron*, **52**, 1677 (1996).
[6] R. Ballini, P. Marziali, A. Mozzicafreddo, *J. Org. Chem.*, **61**, 3209 (1996).
[7] F. Bonfils, I. Cazaux, P. Hodge, C. Caze, *Org. Bioorg. Chem.*, **4**, 493 (2006).
[8] M. Di Girolamo, M. Lami, M. Marchionna, D. Sanfilippo, M. Andreoni, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *Catal. Lett.*, **38**, 127 (1996).
[9] C. Carlini, M. Di Girolamo, M. Marchionna, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **119**, 491 (1998).
[10] M. Di Girolamo, M. Marchionna, *J. Mol. Catal. A*, **177**, 33 (2001).
[11] M. Yasutomi, H. Kubota, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145**, 555 (2003).
[12] K. Aika, H. Kobayashi, K. Harada, K. Imazu, *Chem. Lett.*, **33**, 1252 (2004).
[13] J. F. Knifton, R. G. Duranleau, *J. Mol. Catal.*, **67**, 389 (1991).
[14] S. M. Dhuri, V. V. Mahajani, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**, 62 (2006).
[15] M. Cao, Y. Meng, Y. Lu, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **88**, 251 (2006).
[16] T. Saito, H. Goto, K. Honda, T. Fujii, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 7535 (1992).

4.6 接枝在固体表面的胺和铵离子

由于胺和烷基铵离子是常用的碱催化反应的催化剂,因而如何将这些物种固定成为广泛研究的课题。图 4.6.1 表示的是接枝在氧化硅材料上的各种胺和铵基团。文献对这些有机-无机杂化材料的制备进行了综述。[1,2]

4.6.1 在高比表面氧化硅材料上接枝碱性功能基团

A. *嫁接方法(后合成)*

固体表面接枝胺和铵基团最常用的方法是将含这些功能基团的硅烷偶联剂与氧化硅的羟基反应。这一方法经常被称为嫁接法或后合成方法。

Angeletti 等分别使用 3-氨丙基三甲氧基硅烷和 3-(*N*,*N*-二甲胺基)丙基三甲氧基硅烷作为偶联剂,将氨丙基(**A**)和 *N*,*N*-二甲基氨丙基(**C**)嫁接在硅胶上,研究了其对于一系列 Knoevenagel 缩合反应的活性。[3,4]带氨丙基(**A**)的氧化硅活性要高于带 *N*,*N*-二甲基氨丙基(**C**)的样品。作者提出了一个机理:氨基抽取活泼亚甲基化合物的一个质子,剩下的硅羟基活化羰基化合物并促进醛醇的脱水。

由于 MCM-41 型的介孔材料的发现,人们开始利用其高比表面尝试在其表面嫁接胺基。Brunel 和同事们在 MCM-41 表面引入胺基(**A**),发现该材料对于 Knoevenagel 缩合有很高的活性。[5,6]他们还制备了哌啶基团(**E**)接枝的 MCM-41,在这过程中 MCM-41

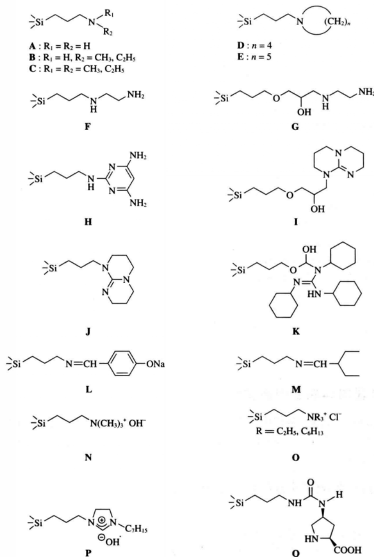


图 4.6.1　接枝在氧化硅材料上的胺和铵基团

首先与 3 -氯或 3 -碘丙基三烷氧基硅烷反应，接着用哌啶亲核取代卤素原子。带哌啶基团(**E**)的 MCM - 41 对于 Knoevenagel 缩合反应的活性低于带氨丙基(**A**)的样品。作者提出了一个伯胺基团起主要作用的反应机理(见图 4.6.2)。苯亚甲基二胺基团(1 645 cm^{-1})的形成及其与氰基乙酸乙酯的反应被衰减反射红外光谱所证实。[7]

Mhoe 等利用后合成方法制备了 *N*,*N* -二甲基- 3 -氨丙基(**C**)嫁接的无定形氧化硅和 MCM - 41。[8] MCM - 41 上可以引入比无定形氧化硅(0.85 mmol · g^{-1})更多的胺基团

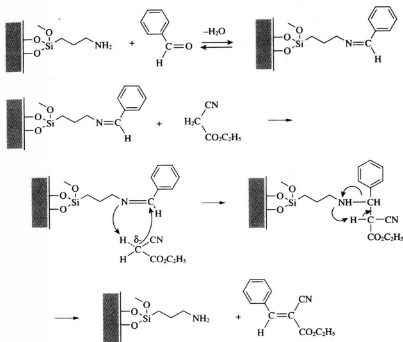


图 4.6.2　在嫁接丙胺基基团的 MCM－41 上 Knoevenagel 缩合反应的机理

引自 M. Laspéras，T. Llorett，L. Chaves，I. Rodriguez，A. Cauvel，D. Brunel，*Stud. Surf. Sci. Catal.*，**108**，75 (1997)，p. 80，Scheme 3。

(2.2 mmol·g^{-1})，因而显示出更高的 Michael 加成反应的活性。[8]

1,5,7－三氮杂二环[4.4.0]葵－5－烯(TBD)是一个强碱，pK_a值为 25。Subba Rao 等利用两步法引入 TBD(见图 4.6.3)。[9] MCM－41－TBD(**I**)对于 Michael 加成具有很高的活性，而此反应需要比 Knoevenagel 缩合反应更强的碱。该材料对于双氧水与烯烃的环氧化[9]和 β－酮酸酯的酯基转移反应[10]同样有效。

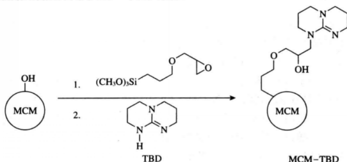


图 4.6.3　MCM－41 上嫁接 1,5,7－三氮杂二环[4.4.0]葵－5－烯(TBD)

引自 Y. V. Subba Rao，D. E. de Vos，P. A. Jacobs，*Angew. Chem. Int. Ed.*，**36**，2661 (1997)，p. 2662，Scheme 1。

Derrien 等也进行了 TBD(**J**)的引入。[11]引入过程包括通过氯丙基三甲氧基硅烷(CPS)与表面羟基的反应引入氯丙基基团，随后利用六甲基二硅氮烷与羟基的反应消除剩余的表面羟基，最后进行氯丙基基团与 TBD 反应，具体见图 4.6.4。[11]消除羟基的目的是防止其与 TBD 中亚胺类 N 原子发生互相作用。[11]羟基消除的催化剂对于丙酸乙酯与丁醇的酯基转移反应的活性要远高于带 OH 基团的催化剂。TBD 嫁接的氧化硅(**J**)的碱强度 H_- 约为 15。[12]

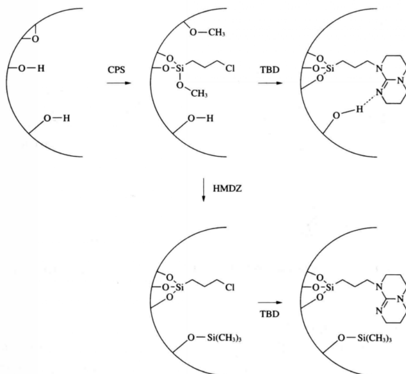


图 4.6.4 介孔氧化硅上嫁接 1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]葵-5-烯(TBD)

引自 A. Derrien, G. Renard, D. Brunel, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 445 (1998), p.445, Scheme 1。

1,2,3-三环己基胍(TCG, **K**)也可以通过类似 Subba Rao 的方法接枝在 MCM-41 上，并应用于苯甲醛与丙酮的醛醇缩合反应。[13] 298 K 甲醇溶液中缩合产物的产率达 89%。反应过程中有 8%～10%的 TCG 发生溶脱。

在 MCM-41 上引入四烷基铵(**N**)。[14,15]引入过程涉及 3-三甲氧硅基丙基(三甲基)氯化铵与脱水 MCM-41 的羟基反应，随后在 $N(CH_3)_4OH$ 的甲醇溶液中进行 OH^- 与氯离子的离子交换。得到的材料对于 Knoevenagel 缩合、Michael 加成和醛醇缩合都具有很高的活性。

Udayakumar 等通过三烷基铵与带氯丙基的 MCM-41 反应引入四烷基铵，测试了所得样品(**O**)对于丙烯基丙三醇醚与二氧化碳的反应活性。[16]

Yamaguchi 等利用后修饰方法制备了 *N*-辛基二氢咪唑氢氧化物(**P**)接枝的硅胶。[17]这个催化剂对于羰基化合物与三甲基硅氰化物的氰硅烷化反应和缺电子烯烃与双氧水的

环氧化反应具有活性。

L-脯氨酸(**Q**)嫁接的 MCM-41 在羟丙酮与各种醛的醛醇缩合反应中表现出极高的对映选择性。[18]微波辐照可大大加快反应速度。因此在微波辐照下羟丙酮与环己醛反应10 min 内即可得到 90%转化率和 e. e. >99%醛醇缩合反应产物。

嫁接了氨丙基(**A**)的 X 型沸石对于超声波作用下苯甲醛与乙酰苯的 Claisen-Schmidt 缩合反应具有活性。[19]

B. *直接法*

第二种制备带氨基氧化硅的方法是在合成无定形或有序介孔氧化硅时使用带氨基的三烷氧基硅烷。此方法被称为直接法或共缩合法。

Macquarrie 用四乙氧基硅烷和 3-氨丙基三甲氧基硅烷制备了带氨丙基(**A**)的 HMS(六方介孔氧化硅)。所得的介孔材料具有高比表面(600～750 $m^2 \cdot g^{-1}$)和高氨基含量(2.5 $mmol \cdot g^{-1}$)[20,21]，对于 Knoevenagel 缩合反应具有活性。[21]除了氨丙基(**A**)，*N*-甲基氨丙基(**B**)、*N*,*N*-二甲基氨丙基(**C**)、*N*-(2-氨乙基)氨丙基(**F**)也通过直接合成引入到 HMS 中。[22]利用直接法在 MCM-41 中引入不同的氨基基团也是可行的。[23~27]

用溶胶-凝胶法合成的带 **A**，**B** 或 **F** 基团的 SBA-15 具有很好的有序介孔结构，并用于 Knoevenagel 缩合、Michael 加成和黄烷酮的合成。[28~31]

DeOliveria 和 Prado 制备了乙二胺接枝的氧化硅(**G**)。[32]四甲氧基硅烷和 3-缩水甘油丙基三甲氧基硅烷在正葵胺模板剂作用下共聚。与乙二胺反应使缩水甘油发生开环。得到的材料比表面达 796 $m^2 \cdot g^{-1}$，具有孔径约 5.2 nm 的介孔孔道。此材料对于硝基甲烷与环戊酮的 Michael 加成反应具有很好的活性。

用溶胶-凝胶法合成具有类滑石结构的有机硅酸镁(MOS)，带胺基(**A**)和二胺基(**F**)的 MOS 作为催化剂用于醛醇缩合反应，包括 1-庚醛和苯甲醛的缩合制素馨醛。[33,34]虽然催化剂的比表面很小(2～3 $m^2 \cdot g^{-1}$)，它们对于许多醛醇缩合都具有活性。

结构中含胺基的晶化的金属有机骨架(MOFs)也可催化 Knoevenagel 缩合。[35,36]例如，以 2-氨基对苯二甲酸为基础的 MOFs 对于苯甲醛与乙酰乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应具有很好的活性与稳定性。[36] IRMOF-3 中的胺基基团比苯胺更活泼。[37]根据 DRIFTS 结果提出了中间体为亚苄二胺的机理。

4.6.2　接枝了碱性功能基团的氧化硅催化剂

Lin 等制备了五种胺接枝的 MCM-41：氨丙基(**A**)、1-哌啶丙基(**D**)、1-吡咯丙基(**E**)、1-嘧啶丙基(**H**)和 TBD-丙基(**J**)。[38]这些材料被用于由缩水甘油与月桂酸制单甘油酯的反应。反应活性的次序为 TBD>1-哌啶>1-吡咯>1-嘧啶>氨基。除了带吡咯丙基的催化剂外，反应活性次序与有机碱的碱强度基本一致。这被认为是由于此催化剂表面高含量的氯造成的。

Zhang 等在微波辐照下用嫁接方法在氧化硅表面引入四种功能基团，具体为 **A**，**F**，**H** 和 **J**。[39]在微波辐照下 **A** 的接枝量(2.00 $mmol \cdot g^{-1}$)大大高于没有微波的条件(1.13 $mmol \cdot g^{-1}$)。四种材料的碱强度用指示剂法测定。如表 4.6.1 所示，TBD/SiO_2

(**J**)碱性最强，$H_- \sim 15.0$，而**A**和**F**的碱强度分别只有$H_- \sim 9.3$和$9.3 < H_- < 15.0$。在所有四种材料中，**H**的碱性最弱，$H_- < 7.2$，因此样品碱强度的次序为**J**>**F**>**A**>**H**。他们也研究了四种材料对于环氧丙烷与甲醇反应的催化活性，材料**A**,**F**和**J**上环氧丙烷的转化率很高(>94%)，但异构体选择性不同(见表4.6.1)。TBD-SiO_2(**J**)上异构体选择性较低，原因是TBD分子骨架较大。

表4.6.1 胺嫁接的氧化硅的碱强度及用于由环氧丙烷与甲醇反应制1-甲氧基-2-丙醇的结果

催 化 剂	指示剂的 pK_a 值			反 应 结 果	
	7.2	9.3	15.0	转化率/%	异构体选择性/%
无				27.3	72.3
多孔氧化硅				35.7	68.3
H/SiO_2	−	−	−	89.0	68.6
A/SiO_2	+	±	−	94.1	82.8
F/SiO_2	+	+	−	100.0	84.1
J/SiO_2	+	+	±	94.5	73.7

(+) 明显变色；(−) 不变色；(±) 变色不明显。
反应条件：403 K，催化剂 1.5 g，反应时间 10 h。异构体选择性=1-甲氧基-2-丙醇/总的丙二醇甲酯。
引自 K. Zhang, W. Zhang, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Commun.*, **8**, 437 (2007), p. 440, Table 3。

用后合成方法在MCM-41表面修饰伯胺(**A**)、仲胺(**B**)、叔胺(**C**)，它们对于苯甲醛与硝基甲烷或硝基乙烷的反应活性次序为伯胺>仲胺>叔胺。[40]作者用Laspéras等提出的涉及锚定亚胺形成的Knoevenagel缩合反应机理(见图4.6.2)解释了伯胺(**A**)的高活性。事实上，当催化剂用苯甲醛处理后，红外上出现1 636 cm^{-1}新吸收峰，对应于C—N伸缩振动。另一方面，对于硝基甲烷与2-环己烯-1-酮的Michael加成，仲胺的活性最高。

胺修饰的氧化硅材料还被用于硝基醛醇缩合和Michael加成。[41]对于苯甲醛与硝基甲烷的硝基醛醇缩合，带伯胺的氧化硅活性最高。这同样被归结为伯胺形成亚胺类中间体。另一方面，对于Michael加成，相比于仲胺和叔胺，伯胺上产物产率非常低。在这种情况下，胺的碱强度是催化的决定因素。

Hagiwara等制备了带氨丙基(**A**)，*N*-甲基氨丙基(**B**)、*N*,*N*-二乙基氨丙基(**C**)的氧化硅，并用于β-酮酸酯的酯基转移[42]和葵醛的醛醇缩合[43]。带*N*,*N*-二乙基氨丙基(**C**)的氧化硅对于酯基转移反应活性最好，而带*N*-甲基氨丙基的对于醛醇缩合最活泼。

还研究了氨丙基化氧化硅制备方法的影响。[44]分别用嫁接法(无定形氧化硅、MCM-41)和溶胶-凝胶法(MCM-41、无定形氧化硅)制备了四种带氨丙基的氧化硅，并用于硝基甲烷与苯甲醛的硝基醛醇缩合和硝基甲烷与2-环己烯-1-酮的Michael加成。对于两个反应，嫁接法得到的催化剂的活性都高于溶胶-凝胶法得到的样品。此结果是由于反应物对于氨丙基基团的可接触性不同造成的。

制备了负载亚胺的氧化硅如**L**和**M**，并用于Knoevenagel缩合和Michael加成。[45]在Knoevenagel缩合反应中这些材料的性能胜过氨丙基化氧化硅。

胺嫁接的介孔氧化硅的孔结构是一个重要的因素，尤其是在液相的反应中。Suzuki

等制备了颗粒大小相似但孔径不同(0～2.66 nm)的介孔氧化硅，并通过嫁接法在表面引入了氨丙基(**A**)。[46]对于取代的苯甲醛与硝基甲烷的硝基醛醇缩合反应，最佳的孔径大小取决于反应物取代基的类型与数目。

Das 等制备了扩孔的 MCM-41(大到 20 nm)[47]，扩孔剂为长链的 *N*,*N*-二甲基烷基胺。然后嫁接各种胺(或铵)基团，并用于 Knoevenagel 缩合。即使材料(孔径=11 nm)嫁接了氨丙基，孔径仍有 8.2 nm。对于 Knoevenagel 缩合，扩孔材料的活性要高于普通孔径(3 nm)的材料，可能是由于反应物和/或产物的扩散更容易。合成了大孔径介孔氧化硅(3.8～6.8 nm)并接枝了氨丙基基团。[48]在苯甲醛与 2-羟基乙酰苯的反应中(合成黄烷酮)，孔径对于反应的活性和选择性有明显的影响。

Suzuki 等用直接法制备了带胺基的单分散的氧化硅。[49]他们成功地得到了相同介孔孔径而颗粒大小不同的功能化氧化硅，将其用于 4-甲氧基苯甲醛与硝基甲烷的硝基醛醇缩合反应，估算出催化有效因子在 0.80～0.82。另一方面，嫁接法制备的材料的有效因子为 0.62。Sujandi 用直接法制备了短孔道(100～300 nm)六方结构薄片状的胺基修饰的 SBA-15 类介孔氧化硅。[31]该材料对于碱催化反应的活性要远高于直接法或嫁接法制备的带胺基的普通 SBA-15，包括 Knoevenagel 缩合、硝基醛醇缩合和 Claisen-Schmidt 缩合。没有观察到有严重的扩散或传质限制。

4.6.3 酸-碱双功能催化

关于接枝的胺基附近羟基的作用是有争议的。虽然羟基被认为参与到了 Knoevenagel 缩合[3]和硝基醛醇缩合反应[50]的催化循环中，Brunel 和同事们的工作却表明通过与六甲基二硅烷反应消除 OH 基团能加快单甘油酯的合成和酯基转移反应的活性。[6,11] Macquarrie 用直接法制备了带苯基和氨丙基的 HMS[51]，该材料对于 Knoevenagel 缩合的反应活性远高于没有苯基的材料，其促进作用被归因于改变了 HMS 表面的极性。在硝基醛醇缩合中带甲基和氨丙基的 MCM-41 上也观察到了第二基团对反应的促进作用。[52]这里催化剂用嫁接法制备。

对于胺基的环境的影响，Bass 等提出了“外层效应”概念。[53,54]他们制备了三种氨丙基修饰的氧化硅：(**I**) 带 OH 的氧化硅，(**II**) OH 被—OSi$(CH_2)_3CH_3$基团取代的氧化硅，(**III**) OH 被—OSi$(CH_2)_3$CN 基团取代的氧化硅。在 3-硝基苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中，催化剂 **I** 的活性远高于催化剂 **II** 和 **III** 的活性，表明存在酸(—OH)和碱(—NH_2)的双功能作用。催化剂 **III** 比 **II** 要活泼。而且，对于丙二腈与 β-硝基苯乙烯的 Michael 加成反应，催化剂 **III** 活性也远高于 **II**。反应中催化剂 **III** 高活性的原因可归结为“外层介电效应”。催化剂 **III** 中胺基的高介电环境能促进丙二腈去质子化步骤中过渡态上离子对的形成和电荷的分离。

4-硝基苯甲醛和硝基甲烷的硝基醛醇缩合反应的活性和选择性与催化剂密切相关，可能的反应机理有两种，即亚胺机理(见图 4.6.5)和离子对机理(见图 4.6.6)。在亚胺机理中，酸(—OH)和碱(—NH_2)的双功能可促进亚胺的形成和亚胺质子化形成亚胺离子。催化剂 **I** 上反应是按此机理进行的。至于催化剂 **II** 和 **III** 上，进行的是离子对机理。反应的产物可以反映出机理的差别：通过亚胺机理形成 α,β-不饱和产物，而通过离子对机理形

成β-硝基醇。对于4-硝基苯甲醛和硝基甲烷的硝基醛醇缩合反应,催化剂 **I**,**II** 和 **III** 上产物的α,β-不饱和产物/β-硝基醇比例分别为80∶20,40∶60和1∶99。催化剂 **III** 的活性比 **II** 的高出50倍。这同样归结为介电环境的影响。

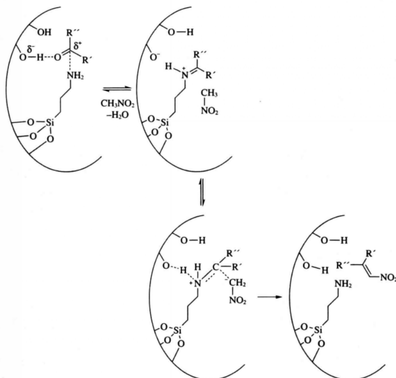


图 4.6.5 硝基醛醇缩合生成脱水产物的亚胺机理

引自 J. D. Bass, S. L. Anderson, J. Pascail, A. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3737 (2006), p. 3743, Scheme 5。

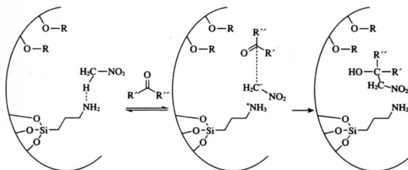
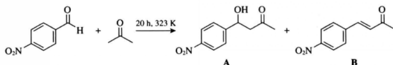


图 4.6.6 硝基醛醇缩合形成β-硝基醇产物的离子对机理

引自 J. D. Bass, S. L. Anderson, J. Pascail, A. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3737 (2006), p. 3743, Scheme 6。

Zeidan 和 Davis 用一锅法制备了同时含氨丙基和酸性基团的介孔氧化硅材料。[55,56]酸性基团是磺酸、磷酸和碳酸。催化剂被用于对硝基苯甲醛与丙酮的醛醇缩合。如表 4.6.2 所示，仅含氨丙基的材料上转化率为 33%，而仅有酸性功能的材料则完全没有活性。当材料同时具有酸性和碱性功能时，活性就非常高。这说明酸性位和碱性位协同作用的重要性。

表 4.6.2　醛醇缩合中的酸碱催化

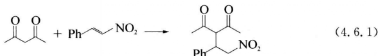


项目	催化剂(10 mol%)	A/%	B/%	转化率/%[a]
1	SBA-15～NH_2 / SBA-15～SO_3H	45	17	62
2	SBA-15～SO_3H	8	8	16
3	SBA-15～NH_2	25	8	33
4	SBA-15-A/SBA-15-B[b]	30	14	44
5	SBA-15	0	0	0
6	～NH_2 + ～SO_3H	0	0	0
7	～NH_2	3	5	8
8	～SO_3H	3	1	4

[a] 总转化率、产率用 THF 为内标的^{1}H NMR 测定。
[b] 1∶1 磺酸功能化的 SBA-15(SBA-15-A)和胺基功能化的 SBA-15(SBA-15-B)的混合物。
引自 R. K. Zeidan, M. E. Davis, *J. Catal.*, **247**, 379 (2007), p. 382, Table 1。

Motokuma等制备了氨基或乙二胺基嫁接的SiO_2-Al_2O_3(SA-NR_2)[57]，催化剂对于氰基乙氧基羰基化反应(见5.8.4节)、Michael加成和硝基醛醇缩合具有很好的活性。SA-NR_2的活性要高于嫁接同样基团的SiO_2材料，其原因是SA-NR_2表面OH有更强的酸性。作者提出了一个以碱性(—NEt_2)和酸性(OH)基团为活性位的双功能反应机理。

含叔胺基的介孔氧化硅如果再同时嫁接硫脲基团，对于乙酰丙酮与硝基苯乙烯共轭加成的催化活性会大大提高。[58]



(4.6.1)

在含二甲胺的氧化硅上加合物的产率为43%，而当胺基和硫脲基团同时嫁接后产率为80%。

Srivastava等制备了含腺嘌呤(**P**)的SBA-15，用于二氧化碳与表氯醇的加成。[59,60]环氧化物的转化率为80.5%，环碳酸酯的选择性达75%。在SBA-15的骨架中引入Ti或Al，转化率和选择性都会提高。在嫁接腺嘌呤的Ti-SBA-15催化剂上转化率和选择性分别达到91.9%和89.1%，在嫁接腺嘌呤的Al-SBA-15催化剂上则分别为98.1%和89.1%。此促进作用是由于胺基与表面Lewis酸性位(Ti，Al)的协同效应引起的。

4.6.4 包含结构导向剂的催化剂

Kubota发现合成得到的孔中含有烷基胺的有序介孔材料是碱催化反应如Knoevenagel缩合、Michael加成和醛醇缩合的有效催化剂。[61,62]因此，用十六烷基三甲基铵离子作为结构导向剂合成的MCM-41被直接用为苯甲醛与氰乙酸酯的Knoevenagel缩合反应的催化剂。393 K时反应1 h缩合产物的产率为82%。此材料对于查耳酮与丙二酸二甲酯的Michael反应同样有效。

三维的层状硅酸盐PLS-1层间含四甲基氢氧化铵(TMAOH)。此材料对于苯甲醛与氰基乙酸酯的Knoevenagel缩合和硝基甲烷与醛的硝基醛醇缩合的活性都很高。[63]活性物种被认为是TMAOH。循环利用时催化剂活性下降是由于TMAOH发生了溶脱。

参考文献

[1] M. H. Valkenberg, W. F. Hölderich, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **44**, 321 (2002).

[2] A. P. Wight, M. E. Davis, *Chem. Rev.*, **102**, 3589 (2002).

[3] E. Angeletti, C. Canepa, G. Martinetti, P. Venturello, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2261 (1988).

[4] E. Angeletti, C. Canepa, G. Martinetti, P. Venturello, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.*, *1*, 105 (1989).

[5] M. Laspéras, T. Llorett, L. Chaves, I. Rodriguez, A. Cauvel, D. Brunel, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **108**, 75 (1997).

[6] A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, *J. Org. Chem.*, **62**, 749 (1997).

[7] R. Wirz, D. Ferri, A. Baiker, *Langmuir*, **22**, 3698 (2006).

[8] J. E. Mdoe, J. H. Clark, D. J. Macquirrie, *Synlett.*, 625 (1998).

[9] Y. V. Subba Rao, D. E. de Vos, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 2661 (1997).
[10] M. L. Kantam, P. Sreekanth, *Catal. Lett.*, **77**, 241 (2001).
[11] A. Derrien, G. Renard, D. Brunel, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 445 (1998).
[12] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Yang, Q. Wei, X. Zhang, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **94**, 385 (2008).
[13] R. Sercheli, A. L. B. Ferreira, M. C. Guerreiro, R. M. Vargas, R. A. Sheldon, U. Schuchardt, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1325 (1997).
[14] I. Rodriguez, S. Iborra, A. Corma, F. Rey, J. L. Jordá, *Chem. Commun.*, 593 (1999).
[15] I. Rodriguez, S. Iborra, A. Corma, *Appl. Catal. A.*, **194/195**, 241 (2000).
[16] S. Udayakumar, S.-W. Park, D.-W. Park, B.-S. Choi, *Catal. Commun.*, **9**, 1563 (2008).
[17] K. Yamaguchi, T. Imago, Y. Ogasawara, J. Kasai, M. Kotani, N. Mizuno, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 1516 (2006).
[18] F. Caldelón, R. Fernández, F. Sánchez, A. Fernández-Mayoralas, *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 1395 (2005).
[19] E. Perozo-Rondón, R. M. Martín-Aranda, B. Casal, C. J. Durán-Valle, W. N. Lau, X. F. Zhang, K. L. Yeung, *Catal. Today*, **114**, 183 (2006).
[20] D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 1961 (1996).
[21] D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 1781 (1997).
[22] D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, J. E. G. Mdoe, J. H. Clark, *New J. Chem.*, **23**, 539 (1999).
[23] C. E. Fowler, S. L. Burkett, S. Mann, *Chem. Commun.*, 1797 (1997).
[24] C. Veneketesan, A. P. Singh, *Catal. Lett.*, **80**, 7 (2002).
[25] S. Huh, J. W. Wiench, J.-C. Yoo, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, *Chem. Mater.*, **15**, 4247 (2003).
[26] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.*, **14**, 951 (2004).
[27] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Yamada, Y. Kubota, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1125 (2006).
[28] X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1763 (2005).
[29] X. Wang, Y.-H. Tseng, J. C. C. Chan, S. Cheng, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **85**, 241 (2005).
[30] X. Wang, J. C. C. Chan, Y.-H. Tseng, S. Cheng, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **95**, 57 (2006).
[31] a) Sujandi, S.-E. Park, D.-S. Han, S.-C. Han, M.-J. Jin, T. Osuna, *Chem. Commun.*, 4131 (2006).
b) Sujandi, E. A. Prasetyanto, S.-E. Park, *Appl. Catal. A*, **350**, 244 (2008).
[32] E. DeOliveira, A. G. S. Prado, *J. Mol. Catal. A*, **271**, 63 (2007).
[33] S. K. Sharma, H. A. Patel, R. V. Jarsa, *J. Mol. Catal. A*, **280**, 61 (2008).
[34] H. A. Patel, S. K. Sharma, R. V. Jarsa, *J. Mol. Catal. A*, **286**, 31 (2008).
[35] Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4144 (2008).
[36] J. Gascon, U. Aktay, M. D. Hernandez-Alonso, G. P. M. van Klink, F. Kaptejin, *J. Catal.*, **261**, 75 (2009).
[37] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science*, **295**, 469 (2002).
[38] X. Lin, G. K. Chuah, S. Jaenicke, *J. Mol. Catal. A*, **150**, 287 (1999).
[39] K. Zhang, W. Zhang, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Commun.*, **8**, 437 (2007).
[40] G. Memicheli, R. Maggi, A. Mazzacani, P. Righi, G. Sartori, F. Biggi, *Tetrahedron Lett.*, **42**,

2401 (2001).

[41] L. Solidi, W. Ferstl, S. Loebbecke, R. Maggi, C. Malmassari, G. Sartori, S. Yada, *J. Catal.*, **258**, 289 (2008).

[42] H. Hagiwara, A. Koseki, K. Isobe, K. Shimizu, T. Hoshi, T. Suzuki, *Synlett.*, 2188 (2004).

[43] H. Hagiwara, J. Hamaya, T. Hoshi, C. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 393 (2005).

[44] D. J. Macquarrie, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, R. Sartorio, *Appl. Catal. A*, **246**, 183 (2003).

[45] K. A. Utting, D. J. Macquarrie, *New J. Chem.*, **24**, 591 (2000).

[46] T. M. Suzuki, M. Yamamoto, K. Fukumoto, Y. Akimoto, K. Yano, *J. Catal.*, **251**, 249 (2007).

[47] D. D. Das, P. J. E. Harlick, A. Soyari, *Catal. Commun.*, **8**, 829 (2007).

[48] J. Huang, G. Tian, H. Wang, L. Xu, Q. Kan, *J. Mol. Catal. A*, **271**, 300 (2007).

[49] T. M. Suzuki, T. Nakamura, K. Fukumoto, M. Yamamoto, Y. Akimoto, K. Yano, *J. Mol. Catal. A*, **280**, 224 (2008).

[50] K. K. Sharma, T. Asefa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2879 (2007).

[51] D. J. Macquarrie, *Green Chem.*, **1**, 195 (1999).

[52] A. Anan, K. K. Sharma, T. Asefa, *J. Mol. Catal. A*, **288**, 1 (2008).

[53] J. D. Bass, S. L. Anderson, A. Katz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5219 (2003).

[54] J. D. Bass, S. L. Anderson, J. Pascail, A. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3737 (2006).

[55] R. K. Zeidan, S.-J. Hwang, M. E. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6332 (2006).

[56] R. K. Zeidan, M. E. Davis, *J. Catal.*, **247**, 379 (2007).

[57] K. Motokuma, M. Tomita, M. Tada, Y. Iwasawa, *Chem. Eur. J.*, **14**, 4017 (2008).

[58] A. Puglisi, R. Annunziata, M. Benaglia, F. Cozzi, A. Gervasini, V. Bertacche, M. C. Sala, *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 219 (2009).

[59] R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.*, **233**, 1 (2005).

[60] R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **90**, 314 (2006).

[61] Y. Kubota, Y. Nishizaki, H. Ikeya, J. Nagaya, Y. Sugi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **141**, 553 (2002).

[62] Y. Kubota, H. Ikeya, Y. Sugi, T. Yamada, T. Tatsumi, *J. Mol. Catal. A*, **249**, 181 (2006).

[63] K. Komura, T. Kawamura, Y. Sugi, *Catal. Commun.*, **8**, 644 (2007).

第五章

5

固体碱催化反应

5.1 烯烃和炔烃异构化

5.1.1 烯烃异构化

1958 年 Pines 和 Haag 报道了以分散钠(8 *wt*%)的氧化铝粉末为催化剂时,1-丁烯的双键异构化可在 310 K 下进行[1],其顺/反比例远超过热力学平衡值。与众所周知的通过碳正离子进行的酸催化异构化反应不同,碱催化反应过程中不发生碳骨架重排,表明中间物属于阴离子类型。这是固体碱催化的首次报道。

Tanabe 等发现空气中处理的 CaO 473 K 时不能催化 1-丁烯异构化反应,但在高于 673 K 真空中处理的 CaO 能在 303 K 催化此反应。[2] Hattori 等发现 MgO 在 673 K 以上温度处理后对 1-丁烯的双键移位有活性(见图 3.1.3),因为在此温度下氧化物表面的 H_2O和 CO_2已开始离去,出现了碱性位。[3] MgO 的活性非常高,反应在 223 K 即可进行。上述发现可以说是碱土氧化物作为固体碱催化剂的起始点。

1-丁烯在固体碱上的双键移位机理示于图 2.5.2(见 2.5.2 节)。反应是由碱性位抽取一个烯丙位质子形成顺式和反式烯丙基阴离子开始的。反应初始阶段主要形成顺-2-丁烯。高的顺/反比是碱催化双键异构化的特征,因为顺式烯丙基阴离子的稳定性高于反式烯丙基阴离子。[4,5]

ZnO 上进行异构化反应时,丁烯吸附的红外光谱证实了 π-烯丙基物种的存在。[6,7] 谱线的位移表明该类 π-烯丙基物种具有负碳离子特点。红外谱图能够清晰地区分顺式和反式两种 π-烯丙基物种。

当在 ZnO 样品上注入顺-2-丁烯,除了 π-键的丁烯外,只能观察到顺式 π-烯丙基物种,达到平衡时也观察不到反式 π-烯丙基物种。换成注入反-2-丁烯,则在开始时可以观察到反-π-烯丙基物种,但该物种的强度随时间而下降,最后只剩下顺-π-烯丙基。在 1-丁烯的情况下,也只观察到顺-π-烯丙基,反应过程中不出现反式物种,反应产物的顺/反比达到 10.5。上述结果说明催化剂表面上顺式结构比反式结构稳定得多。两种 π-烯丙基物种之间的变换被认为是通过动态的 $\sigma \rightarrow \pi$ 平衡进行的。

红外光谱也证实了在 ZnO 上丙烯会形成 π-烯丙基物种。由 $CH_3—CH═CD_2$ 和 $CD_3—CH═CH_2$形成的化学吸附物种给出的图谱相似,只是前者吸附后给出的是 OH 基团,而后者给出的是 OD 基团。[8]

各种丁烯异构化催化剂列于表 2.5.4(见 2.5.4 节)。由于烯烃的 pK_a值比较高,如果 π-烯丙基阴离子无附加的稳定基团,必须用强固体碱才行。表 5.1.1 比较了强碱对 2,3-

二甲基-1-丁烯异构化为2,3-二甲基-2-丁烯反应的催化活性。[9]在最活泼的催化剂上反应在201 K就能进行。[9]

表5.1.1 固体碱催化剂对2,3-二甲基-1-丁烯异构化为2,3-二甲基-2-丁烯反应的催化活性(313 K, 20 h)[a]

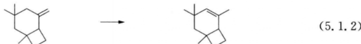
催化剂	预处理		转化率/%
	温度/K	时间/h	
液氨中负载金属[b),c)]			
KNH_2/Al_2O_3(2.6)	573	1	91.3
$K(NH_3)/Al_2O_3$(2.0)	423	1	89.4
$Na(NH_3)/Al_2O_3$(3.5)	423	1	89.3
$Eu(NH_3)/Al_2O_3$(0.5)	523	1	83.4
$Yb(NH_3)/Al_2O_3$(0.5)	473	1	29.4
$Eu(NH_3)/KY$(0.5)	423	1	2.3
$Yb(NH_3)/KY$(0.5)	473	1	1.0
碱金属/Al_2O_3			
KNO_3/Al_2O_3(5.0)	873	3	90.7
KOH/Al_2O_3(5.0)	673	3	86.0
KF/Al_2O_3(5.0)	623	3	25.6
金属氧化物			
CaO	1 073	3	89.8
MgO	873	3	84.9
SrO	1 023	3	1.6
BaO	1 073	3	0.4
Sm_2O_3	773	3	1.2
Eu_2O_3	923	3	1.0
Yb_2O_3	923	3	0.9
Al_2O_3	773	3	3.9
混合氧化物[d)]			
4 CaO, Al_2O_3	1 073	1	11.9
4 MgO, Al_2O_3	773	4	1.3
沸石			
KY	773	3	$<$0.1

a) 反应条件:催化剂=0.25 g, 2,3-二甲基-1-丁烯=3 mL(24 mmol)。
b) 括号中数字:负载量 $mmol \cdot g^{-1}$。
c) KNH_2/Al_2O_3是在KNH_2的氨溶液中将KNH_2负载于Al_2O_3上制成的。$M(NH_3)$ (M=K, Na, Eu 和 Yb)是在金属的液氨溶液中浸渍制成的。
d) 由水滑石结构制成。

引自 H. Handa, Y. Fu, T. Baba, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **59**, 195 (1999), p. 197, Table 1。

在碱土金属氧化物上，具有外双键的烯烃如 β-蒎烯能定量地转变为其异构体。[10,11]


(5.1.1)


(5.1.2)

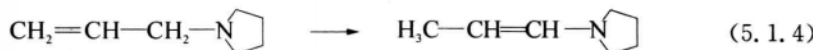
不同的固体超强碱上 β-蒎烯的异构化也有报道。其中 $Na/NaOH/Al_2O_3$ 和 Cs_xO/Al_2O_3 的活性最高，当反应物/催化剂之比为 30 时，室温下反应 30 min 后转化率达到 98%。[12]反应后催化剂失活，在所使用的再生条件下活性不能恢复。

5-乙烯基二环[2.2.1]庚-2-烯异构化为 5-亚乙基二环[2.2.1]庚-2-烯的反应在 243 K 就能进行到底[13,14]，后者是重要的硫化试剂。


(5.1.3)

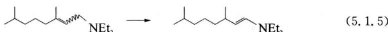
KNH_2/Al_2O_3 对上述反应也有活性，用 63 mg 催化剂，反应物(21 mmol)在 273 K 反应 10 min 后，转化率就可达到 98%。[15]碱土金属氧化物(CaO, MgO)适当活化后，对此异构化反应也有活性。[16,17]

烯丙胺可异构化为烯胺。1-*N*-吡咯烷基-2-丙烯在碱土金属氧化物上在 313 K 就能异构化为 1-*N*-吡咯烷基-1-丙烯。[18]



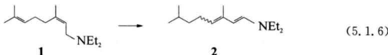
(5.1.4)

N,*N*-二乙基-3,7-二甲基辛-2-烯胺在 KNH_2/Al_2O_3 上在 353 K 可以 100%转变成 *E* 构型的烯胺。[19]



(5.1.5)

N,*N*-二乙基-3,7-二甲基辛-2(*Z*),6-二烯胺 **1** 在 KNH_2/Al_2O_3 上 313 K 全部转化成 *N*,*N*-二乙基-3,7-二甲基辛-1,3-二烯胺 **2**。[19]反应产物中 3-位置上双键的 *E*/*Z* 比几乎是 1∶1，而 1-位置上的双键为 100%的 *E* 构型。

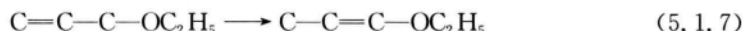


(5.1.6)

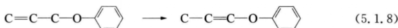
将 **2** 的乙酸乙酯-己烷溶液通过硅胶柱，可定量地转变为 3,7-二甲基-2-辛烯-1-醛，醛的 *E*/*Z* 比为 12∶1，表明 **1** 至 **2** 的选择异构化提供了一条制备单萜醛的方便途径，因为反应原料很容易在碱催化下由异戊二烯二聚加成至二烷基胺获得。

Matsuhashi 和 Hattori 报道了在一系列金属氧化物上丙烯基醚的异构化反应。[20]其中

CaO 活性最高，La_2O_3，SrO 和 MgO 的活性也很高，但每一种反应物所需要的反应温度不同。



(5.1.7)



(5.1.8)



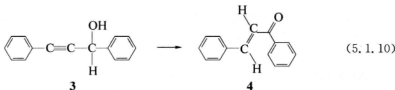
(5.1.9)

香料方面应用的烯基芳香化合物的异构化反应见 6.1.4(A)。

5.1.2 炔烃异构化

有 KNH_2/Al_2O_3存在时，炔烃很容易异构化。[21]在 333 K 的二噁烷溶液中反应 20 h，1-己炔就能 92%地转化变成 2-己炔。在 998 K 下抽真空焙烧 $CaCO_3$制备的 CaO 也能催化 1-己炔异构化，在 313 K 下反应 20 h，2-己炔和 3-己炔产率分别为 79%和 13%。[21]

在固体碱上有取代基的 2-丙炔醇可异构化为 α,β-不饱和酮。[22]以 Cs_2CO_3/Al_2O_3为催化剂，在二噁烷溶液中反应 20 h，由 **3** 可以得到产率 97%的 **4**。



(5.1.10)

参考文献

[1] H. Pines, W. O. Haag, *J. Org. Chem.*, **23**, 328 (1958).
[2] K. Tanabe, N. Yoshii, H. Hattori, *J. Chem. Soc.*, *D*, 464 (1971).
[3] H. Hattori, N. Yoshii, K. Tanabe, *Pro. 5th Intern. Congr. Catal.*, Miami Beach (1972), p. 233.
[4] S. Bank, A. Schriesheim, C. A. Rowe, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3244 (1965).
[5] S. Bank, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3245 (1965).
[6] A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **75**, 487 (1971).
[7] C. C. Chang, W. C. Conner, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1957 (1973).
[8] A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1092 (1970), *ibid.* **92**, 6709 (1970).
[9] H. Handa, Y. Fu, T. Baba, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **59**, 195 (1999).
[10] R. Onishi, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **3**, 207 (1974).
[11] H. Hattori, K. Tanabe, K. Hayano, H. Shirahama, T. Matsumoto, *Chem. Lett.*, **8**, 133 (1979).
[12] H. Gorzawski, W. F. Hoelderich, *J. Mol. Catal. A*, **144**, 181 (1999).
[13] G. Suzukamo, M. Fukao, T. Hibi, K. Tanabe, K. Chikaishi, in: *Acid-Base Catalysis*, (eds. K. Kozo, H. Hattori, T. Yamaguchi, T. Tanaka) Kodansha, Tokyo, and VCH Weiheim, 1989, p. 405.
[14] G. Suzukamo, M. Fukao, M. Minobe, *Chem. Lett.*, **16**, 585 (1987).
[15] T. Baba, H. Handa, Y. Ono, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **90**, 187 (1994).
[16] T. Baba, T. Endou, H. Handa, Y. Ono, *Appl. Catal. A*, **97**, L19 (1997).

[17] H. Kabashima, H. Tsuji, H. Hattori, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **58**, 255 (1999).
[18] A. Hattori, H. Hattori, *J. Catal.*, **65**, 246 (1980).
[19] H. Handa, T. Baba, H. Yamada, T. Takahashi, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **44**, 119 (1997).
[20] H. Matsuhashi, H. Hattori, *J. Catal.*, **85**, 457 (1984).
[21] Y. Ono, *Specialist Periodical Series* (*Catalysis*, vol. 15), p. 1, Royal Society of Chemistry (2000).
[22] T. Baba, H. Kizuka, H. Handa, Y. Ono, *Appl. Catal. A*, **194/195**, 203 (2000).

5.2 醛醇加成和醛醇缩合

醛醇加成和缩合反应对C—C键的形成是十分有用的。这类反应可以由酸或碱催化。有碱存在时,醛或酮的烯醇离子亲核加成到另一个分子的羰基上形成β-羟基醛或酮(醛醇加成)。

醛醇加成时形成的β-羟基醛或酮在该反应条件下很容易脱水形成α,β-不饱和酮(醛醇缩合)。

丙酮经醛醇缩合生成双丙酮醇的反应常被用于表征固体碱催化剂(见2.5.6节)。

5.2.1 丙醛和丁醛缩合

Tanabe和同事们曾研究金属氧化物上丁醛的醛醇加成反应。[1,2] 273 K时碱土金属氧化物对此反应呈高活性,而La_2O_3和ZrO_2则活性很低。单位比表面的活性次序为SrO>CaO>MgO≫La_2O_3>ZrO_2。[1]氧化铝也有活性,但比MgO和CaO低。[2]反应产物并不完全是二聚物,含有大量由二聚物与丁醛经Tishchenko型交叉酯化反应形成的三聚物(三聚乙二醇酯)(见图5.2.1)。以MgO为催化剂时,产物中有2-乙基-3-羟基己醛(81.7%)、2-乙基己烯醛(2.8%)、三聚物(16.3%),以及少量丁酸丁酯和丁醇。以CaO为催化剂时,产物中三聚物占56.9%。丁酸丁酯是丁醛的Tishchenko反应产物。作者认为醛醇加成在碱性位上进行,而Tishchenko反应既需要酸性位也需要碱性位。事实上,当氧化铝上负载一种碱金属氧化物时,反应活性显著地增加。[2]醛醇加成的反应产物选择性也增加到>92%,而三聚物的产量降至3%以下。

在超临界二氧化碳中,未经改性的醛如葵醛经硅胶上连接的N-甲基氨丙基催化可发生自醛醇缩合而生成相应的烯醛。[3]

有碱金属离子交换沸石、氧化铝、负载KOH的氧化铝、由水滑石制备的MgO-Al_2O_3混合氧化物存在时,研究了液相中丙醛经醛醇缩合生成2-甲基戊烯醛的反应。[4]当MgO-Al_2O_3混合氧化物的Mg/Al比为3.5时,催化剂活性和选择性最高,反应10 h后丙醛转化率达到97%,2-甲基戊烯醛选择性达到99%。催化剂可反复使用六次,转化率和选择性无明显下降。

用溶胶凝胶法合成了具有滑石结构的镁有机硅酸盐(MOS),研究了氨基和二氨基功能化的MOS对一系列自和交叉醛醇缩合反应的催化作用。[5]虽然这类催化剂比表面很小($2\sim3\ m^2\cdot g^{-1}$),它们对醛醇缩合反应却有很高的活性。对丙醛而言,在373 K的DMSO中氨基MOS作用下反应10 h,丙醛转化率达86%,2-甲基戊烯醛选择性达95%。

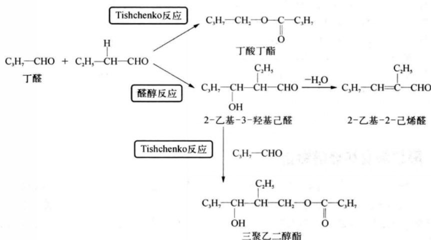
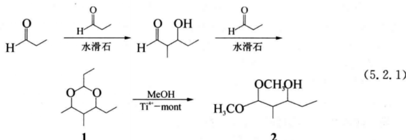


图 5.2.1 固体碱催化剂上丁醛自缩合反应图像

引自 H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, H. Kita, J. Catal, 148, 759(1994), p. 766, Fig. 4。

有经再水合的水滑石存在时，丙醛反应的产物是半缩醛 **1**。[6] 由于半缩醛在气相色谱分析时不稳定，可以用 Ti^{4+} 交换的蒙脱土固体酸催化剂，在甲醇溶液中将其转变为 1,1-二甲氧基-2-甲基-3-戊醇 **2**。

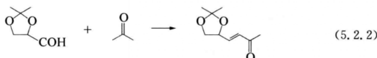


(5.2.1)

在室温的水溶液中反应 1 h，**2** 的产率可达到 89%。经 2 h 乙醛也能 85%转变成二甲氧基乙缩醛。当水相中存在亲水性水滑石时，不溶于水的丁醛产率较低(9%)。加入阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵，可加速丁醛的醛醇缩合反应，2 h 内产物的产率能增加至 90%。同样的催化剂对脂肪醛和酮的交叉醛醇缩合反应也是有效的，加入过量的酮可以避免醛的自醛醇缩合反应。丙酮与异戊醛反应 10 h 可以得到产率为 78%的 4-羟基-6-甲基-2-庚酮。

5.2.2 甘油醛丙酮化合物和丙酮缩合

Dubey 等指出有序介孔 MgO 是 Knoevenagel 缩合、Michael 加成和醛醇缩合反应的有效催化剂。[7] 他们也报道了介孔 MgO 可催化甘油醛丙酮化合物和丙酮缩合反应，这是一种对合成 α,β-不饱和化合物非常有用的反应。[7]



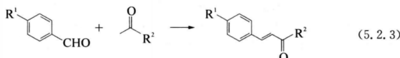
(5.2.2)

此反应在 373 K 和丙酮/甘油醛丙酮化合物之比为 30 时进行，不需要溶剂，24 h 后甘油醛丙酮化合物的转化率为 85%，产物选择性为 82.5%。介孔 MgO 的活性和选择性均高于由水滑石制备的 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物。[7]

5.2.3 Claisen-Schmidt 缩合反应

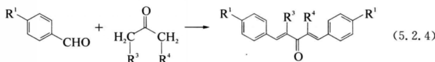
Claisen-Schmidt 缩合(芳香醛和脂族羰基化合物的醛醇缩合反应)能被多种不同的固体碱催化。

氢氧化钡曾被报道是有取代基的苯甲醛与甲基烷基酮的 Claisen-Schmidt 反应的有效催化剂。[8]



(5.2.3)

市售的 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 在 473 K 的空气中加热部分脱水，就可以制备该催化剂。[8]将醛(0.04 mol)和酮(0.08 mol)与 96%乙醇(20 mL)混合，加入催化剂(1 g)，回流 1 h，反应结果见表 5.2.1。二苯乙烯酮也能以很高的产率获得。[8]



(5.2.4)

表 5.2.1 $Ba(OH)_2$存在时的 Claisen-Schmidt 缩合反应(方程式 5.2.3)[a)]

R^1	R^2	产率[b)]/%	R^1	R^2	产率[b)]/%
H	CH_3	89～93	Cl	$n-C_4H_9$	83～87
H	$n-C_3H_7$	79～83	Cl	$iso-C_3H_7$	85～89
H	$iso-C_3H_7$	92～95	Cl	$n-C_5H_{11}$	90～93
H	$t-C_4H_9$	93～96	NO_2	C_6H_5	94～97[c)]
H	C_6H_5	94～98	NO_2	$t-C_4H_9$	24～25[c),d)]
OCH_3	$n-C_3H_7$	79～84	CH_3	$iso-C_3H_7$	99～100
OCH_3	$n-C_5H_{11}$	81～85	CH_3	$iso-C_4H_9$	70～71
OCH_3	$iso-C_3H_7$	81～85	CH_3	$n-C_3H_7$	99～100
OCH_3	$iso-C_5H_{11}$	86～89	CH_3	$n-C_4H_9$	54～55
Cl	$n-C_3H_7$	83～85			

a) 反应条件见前文。
b) 重结晶或蒸馏产物。
c) 反应时间：1 h。
d) 催化剂存在下产物发生聚合。
引自 J. V. Sinisterra, A. Garcia-Raso, J. A. Cabello, J. M. Marinas, *Synthesis*, 502 (1984), p. 503, Table 1。

有氧化铝存在，苯甲醛与丙酮和甲乙酮的缩合反应可在液相中进行。[9]有取代基的苯甲醛与丙酮反应的 Hammett 反应常数为 $\rho=1.43$。苯甲醛和甲乙酮反应生成 1-苯基-1-戊烯-3-酮和 4-苯基-3-甲基-3-丁烯-2-酮，前者是主要产物。上述结果说明反应的活性位是 Al_2O_3 上的碱性位。

MgO 对 Claisen-Schmidt 缩合反应有活性。通常(100)面是湿化学法制备的 MgO 唯一存在的最稳定表面。Zhu 等制备了表面主要是(111)面的 MgO 纳米片，并将其对于苯甲醛和乙酰苯 Claisen-Schmidt 缩合反应的催化活性与其他方法制备的 MgO 晶体进行了比较。[10]发现催化活性按下列次序递减：MgO(111)纳米片≫气凝胶法制备 MgO>普通方法制备 MgO>市售 MgO。MgO(111)面的活性比气凝胶法制备的高比表面 MgO 高得多。在 383 K 时反应只需要 5 min 就可以完成。

通过焙烧水滑石得到的 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物对 Claisen-Schmidt 反应有活性。[11,12]由混合氧化物重新水合得到的水滑石对有取代基的苯甲醛和丙酮的 Claisen-Schmidt 反应的活性更高。[13,14] 333 K 时缩合反应得到的是脱水产物。[13]当反应在 273 K 进行时，得到的是醛醇而不是脱水产物。[15]在同样的反应条件下，由焙烧水滑石制备的混合氧化物活性很低。CO_2 吸附量和吸附热的测定结果证明混合氧化物的碱性高于重新水合的水滑石。由此说明层间的 OH^- 离子比混合氧化物表面氧阴离子对反应更为有效。该反应对丙酮是一级的，对苯甲醛是倒数一级的。

在苯甲醛与乙酰苯的 Claisen-Schmidt 反应中也观察到重新水合的水滑石活性高于混合氧化物。[16]所谓重新水合就是在焙烧过的水滑石中加入合适量的水(35 *wt*%)。用重新水合的水滑石合成的各种查耳酮衍生物见表 5.2.2。

表 5.2.2 用重新水合水滑石(HTc)合成查耳酮衍生物[a]

项目	醛	烷芳酮	查耳酮衍生物	T/K	产率/%	选择性/%
1				333	87(2 h)	99
2				333	68(2 h)	99
3				333	26(7 h)	99
				373	60(7 h)	99
				393	88(7 h)	99
4				298[b]	95(7 h)	99
				333[b]	93(1 h)	99

续　表

项目	醛	烷芳酮	查耳酮衍生物	T/K	产率/%	选择性/%
5				333	45(7 h)	99
				373	75(4 h)	99

a) 反应条件：酮(10 mmol)；醛(10 mmol)；HTc(0.025)，(10 *wt*%)加 35 *wt*%水(HTc-(0.25)样品)。除了第 4 项以外，反应时不加溶剂。

b) 加 10 mL CH_2Cl_2作为溶剂。

引自 M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Verty, *J. Catal.*, **221**, 474 (2004), p. 479, Table 3。

当水滑石层间用离子交换法引入 *t*-丁醇金属离子，得到非常强的碱催化剂，对有取代基的苯甲醛与丙酮的反应有很高的活性。[17]反应在 273 K 下进行 15 min，即可以达到很高的转化率，而且得到的醛醇类产物的选择性很高。

Choudary 等报道了 323 K 时二胺基功能化的 MCM-41 上各种醛与丙酮的反应。反应产物是醛醇加合物和脱水产物的混合物，其比例与所加的醛有关。[18]有经氨基功能化的介孔氧化硅存在时，4-硝基苯甲醛和丙酮能发生反应。[19,20]在固定化的胺中，仲胺的活性最高。[19,20]具有 *N*-甲基氨丙基的 FSM-16 活性特别高，303 K 时醛醇加成物和脱水产物的产率分别达到 86%和 7%。[19]

在超声作用下氨基接枝的 X 沸石对苯甲醛与乙酰苯的缩合反应具有高活性。[21]在 323 K 超声作用下反应 3 h 查耳酮产率为 99%。与此类似，超声作用 5 h，4′-羟基-2,4-二氯查耳酮和 4′-羧基-2,4-二氯查耳酮的产率分别为 45%和 65%。无超声作用时，它们的产率分别为 20%和 35%。

脱乙酰壳多糖是一种多糖，由壳多糖脱除大部分乙酰基制成。由于含有氨基，它可以用做固体碱催化剂。在 DMSO 中加入脱乙酰壳多糖，研究了芳香酰与丙酮间的醛醇缩合反应。[22]有吸电子基团的芳香醛如 *p*-硝基苯甲醛的反应选择性很高，给出的缩合产物产率也很高。[22]

5.2.4　Mukaiyama 醛醇反应

接枝 1,5,7-三氯二杂环[4.4.0]-5-葵烯(TBD)的 SBA-15 可促进甲硅基醚与醛的 Mukaiyama 醛醇反应。[23]



(5.2.5)

表 5.2.3 给出了室温下一些醛与 1-甲氧基-2-甲基-1-三甲基硅氧丙烯的 Mukaiyama 反应结果。

表 5.2.3 接枝 TBD 的 SBA－15 存在时 1－甲氧基－2－甲基－1－三甲基硅氧丙烯与各种醛之间的醛醇缩合(方程式 5.2.5)反应结果

项目	醛	产率/%
1	C_6H_5—CHO	70
2	H_3C—C_6H_4—CHO	81
3	O_2N—C_6H_4—CHO	58
4	H_3CO—C_6H_4—CHO	57
5	OHC—C_5H_4N (3-吡啶)	47
6	$CH_3(CH_2)_5$CHO	62(12)[a]
7	C_6H_5—CH_2CHO	60(10)[a]
8	C_6H_5—CH=CH—CHO	85

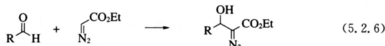
反应条件：1－甲氧基－2－甲基－1－三甲基硅氧丙烯(6 mmol)，醛(3 mmol)，催化剂(0.3 mmol)，反应温度(383 K)，反应时间(12 h)。

[a] 括号中数值代表自缩合产物的产率。

引自 R. Srivastava，*J. Mol. Catal. A*，**264**，146 (2007)，p. 151，Table 4。

5.2.5 醛和亚胺与重氮乙酸乙酯反应

有高比表面的 MgO 存在时，重氮乙酸乙酯与不同的醛可通过醛醇类反应直接生成相应的 α－重氮－β－羟基酯。[24]



(5.2.6)

一系列不同的含有吸电子或给电子基团的芳香醛可发生这类反应，见表 5.2.4。DMSO 是最佳的溶剂，杂环醛如 2－，3－，4－吡啶醛、2－糠基醛和 2－苯硫基醛的反应也能得到很高的产率。

在 $MgO-La_2O_3$ 混合氧化物上也能发生类似的反应。[25] 反应可在水相中进行，但反应速率较慢。

表 5.2.4　MgO 催化的不同醛与重氮乙酸乙酯的醛醇反应(方程式 5.2.6)[a]

项　目	底物(R)	时间/h	产率[b]/%
1	C_6H_5	2	78
2	4 - Cl—C_6H_4	1	92
3	4 - CN—C_6H_4	1	98，93[c]
4	4 - CF_3—C_6H_4	0.5	98
5	4 - F—C_6H_4	2	83
6	4 - NO_2—C_6H_4	2	65
7	2 - Cl—C_6H_4	2	81
8	2 - NO_2—C_6H_4	2	93
9	3 - NO_2—C_6H_4	2	93
10	4 - Br—C_6H_4	2	72
11	4 - OMe—C_6H_4	6	50
12	4 - CH_3—C_6H_4	6	92
13	2 -萘基	3	83
14	环己基	6	91
15	6 -溴胡椒基	3	80

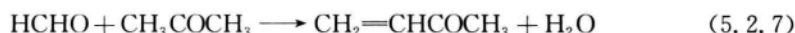
[a] 反应条件：NAP - MgO(50 mg)，醛(0.5 mmol)，EDA(0.55 mmol)，DMSO(2 mL)，室温。
[b] 分离产率。
[c] 三次循环后产率。
引自 M. L. Kantam，L. Chakrapani，T. Ramani，*Tetrahedron Lett.*，**48**，6121 (2007)，p. 6122，Table 1。

5.2.6　气相醛醇缩合反应

醛醇缩合反应能够在气相中进行。由于反应温度不可避免地变得较高，控制副反应成为决定因素，酸性和碱性的平衡十分重要。

如前所述，液相中丙酮的醛醇反应产生双丙酮醇。高温气相反应时，双丙酮醇迅速脱水生成亚异丙基丙酮，后者再变成佛尔酮或其他羰基化合物。例如，523 K 时丙酮在 MgO 上反应生成异丙烯基丙酮、亚异丙基丙酮和异佛尔酮。[26] 当转化率为 24%时，它们的选择性依次为 18%，67%和 15%。在 MgO 上负载碱和碱土金属离子，可提高活性，活性的增量与碱性位数目(不可逆吸附 CO_2 量)相关联。

MgO - Al_2O_3 氧化物(焙烧后的水滑石)可用做甲醛和丙酮生成甲基乙烯基酮(MVK)反应的催化剂。[27] 673 K 时 MVK 的产率为 20%，以丙酮和甲醛计的选择性分别为 95%和 20%。



$$HCHO + CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_2{=}CHCOCH_3 + H_2O \qquad (5.2.7)$$

Ai 研究了甲醛和乙醛经醛醇缩合生成丙烯醛(2 -丙烯醛)的反应。[28]



$$HCHO + CH_3CHO \longrightarrow CH_2{=}CHCHO + H_2O \qquad (5.2.8)$$

在二元氧化物中，$MgO-SiO_2$，Li_2O-SiO_2，Na_2O-SiO_2和$ZnO-SiO_2$的产率最高。在553～613 K，丙烯醛产率达到96%。反应原料为乙醛/甲醛/甲醇/水/N_2，其空速分别为13/26/5.6/71/350 mmol·h^{-1}。Ai还提到有些磷酸盐催化剂也有很好的表现。[29]弱碱性位被认为是催化剂的活性位。

由水滑石材料得到的$MgO-Al_2O_3$混合氧化物也被用于该反应。[30]含Mg和Al或Co和Al的氧化物的丙烯醛选择性很高(80%)。作者提出的反应机理为：达到一定强度的碱性位活化乙醛，在α-位上抽取一个质子，而弱酸位则通过增强碳原子的亲电子性活化甲醛。

沸石催化剂上甲醛和丙酸甲酯经醛醇缩合生成甲基丙烯酸甲酯的反应也有报道。[31]在633 K、甲酸甲酯/甲醛比为3.4时，在负载KOH的KY沸石上丙酸甲酯转化率为13.8%，甲基丙烯酸甲酯选择性为74.1%。

在一系列负载碱金属离子的SiO_2上，甲醛和丙酸反应生成甲基丙烯酸。[32,33]活性和选择性的增加次序为Li<Na<K<Cs。[32]表征结果说明催化该反应同时需要酸性位和碱性位。[33]598 K下，当原料中丙酸和甲醛之比为3∶2时，负载Cs的SiO_2上丙酸转化率为14.7%，而反应选择性达到100%。[33]

参考文献

[1] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **62**, 2070 (1989).

[2] H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, H. Kita, *J. Catal.*, **148**, 759 (1994).

[3] H. Hagiwara, J. Hamaya, T. Hoshi, C. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 393 (2005).

[4] S. K. Sharma, P. A. Parikh, R. V. Jarsa, *J. Mol. Catal. A*, **278**, 135 (2007).

[5] H. A. Patel, S. K. Sharma, R. V. Jarsa, *J. Mol. Catal. A*, **286**, 31 (2008).

[6] K. Ebitani, K. Motokura, K. Mori, T. Mizugaki, K. Kaneda, *J. Org. Chem.*, **71**, 5440 (2006).

[7] A. Dubey, B. G. Mishra, D. Sachdev, *Appl. Catal. A*, **338**, 20 (2008).

[8] J. V. Sinisterra, A. Garcia-Raso, J. A. Cabello, J. M. Marinas, *Synthesis*, 502 (1984).

[9] L. Nondek, J. Málek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **45**, 1812 (1980).

[10] K. Zhu, J. Hu, C. Kübel, R. Richards, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7277 (2006).

[11] A. Guida, M. H. Lhouty, D. Ticht, F. Figueras, P. Geneste, *Appl. Catal. A*, **164**, 251 (1997).

[12] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.*, **151**, 60 (1995).

[13] M. L. Kantam, B. M. Choudary, Ch. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *Chem. Commun.*, 1033 (1998).

[14] M. Campanati, S. Franceschimi, O. Piccolo, A. Vaccari, A. Zicmanis, *Catal. Commun.*, **5**, 145 (2004).

[15] K. K. Rao, M. Gravelle, J. S. Valene, F. Figueras, *J. Catal.*, **173**, 115 (1998).

[16] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Verty, *J. Catal.*, **221**, 474 (2004).

[17] B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavita, Ch. V. Reddy, K. Kolerwara, F. Figueras, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 3535 (1998).

[18] B. M. Choudary, M. L. Kantam, P. Streerkanth, T. Bandopadhyay, F. Figueras, A. Tuel, *J. Mol. Catal. A*, **142**, 361 (1999).

[19] Y. Kubota, K. Goto, S. Miyata, Y. Goto, Y. Fukushima, Y. Sugi, *Chem. Lett.*, **32**, 234 (2003).

[20] Y. Xie, K. K. Sharma, A. Anan, G. Wang, A. V. Biradar, T. Asefa, *J. Catal.*, **265**, 131 (2009).

[21] E. Perozo-Rondón, R. M. Martín-Aranda, B. Casal, C. J. Durán-Valle, W. N. Lau, X. F. Zhang, K. L. Yeung, *Catal. Today*, **114**, 183 (2006).

[22] E. R. Reddy, K. Rajgopal, C. U. Maheswari, M. L. Kantam, *New J. Chem.*, **30**, 1549 (2006).

[23] R. Srivastava, *J. Mol. Catal. A*, **264**, 146 (2007).

[24] M. L. Kantam, L. Chakrapani, T. Ramani, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 6121 (2007).

[25] M. L. Kantam, V. Balasubramanyam, K. B. Shiva Kumar, G. T. Venkanna, F. Figueras, *Adv. Synth. Catal.*, **349**, 1887 (2007).

[26] J. L. Di Cosimo, V. K. Díez, C. R. Apesteguía, *Appl. Catal. A*, **137**, 149 (1996).

[27] E. Suzuki, Y. Ono, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **61**, 1008 (1988).

[28] M. Ai, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **64**, 1342 (1991).

[29] M. Ai, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **64**, 1346 (1991).

[30] E. Dumitriu, V. Hulea, C. Chelaru, C. Catrinescu, D. Ticht, R. Durand, *Appl. Catal. A*, **178**, 145 (1999).

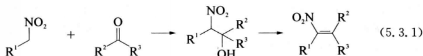
[31] P. T. Wierchowski, L. W. Zatorski, *Catal. Lett.*, **9**, 411 (1991).

[32] O. H. Baily, R. A. Montag, J. S. Yao, *Appl. Catal.*, **88**, 163 (1992).

[33] J. Tai, R. J. Davis, *Catal. Today*, **123**, 43 (2007).

5.3 硝基醛醇反应(Henry反应)

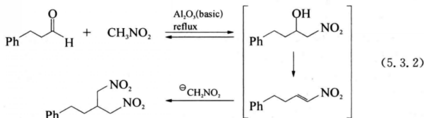
硝基醛醇反应又称 Henry 反应，是一种硝基化合物和羰基化合物之间的醛醇类反应。反应产物可脱水变成相应的硝基烯烃。



(5.3.1)

Rosini 等报道无溶剂存在时在氧化铝表面硝基烷和醛反应可生成 2-硝基烷醇。[1]反应物完全吸附在氧化铝上，产物是 24～36 h 后用二氯甲烷萃取得到的，因此反应时需要用大量的氧化铝。用 KF/Al_2O_3 催化剂时可提高硝基醛醇反应的效率。[2]

以醛和过量的硝基甲烷为原料，碱性氧化铝为催化剂，在回流温度下反应，1,3-二硝基烷的产率很高(60%～78%)。[3]反应方程式如下：



(5.3.2)

Ballini 等指出对硝基烷与脂肪醛和芳香醛的反应来说，Amberlyst 21(一种具有烷基胺官能团的阴离子交换树脂)的催化性能比氧化铝或 KF/Al_2O_3 好得多。[4] 反应中不生成脱水产物。

Akutsu 等研究了不同的羰基和硝基化合物在固体碱催化剂上的硝基醛醇反应。[5] 在所考察的催化剂中，MgO，CaO，$Ba(OH)_2$，KOH/Al_2O_3，KF/Al_2O_3，MgO-Al_2O_3 和 $MgCO_3$ 对硝基甲烷和丙醛反应具有高活性，活性次序与上面的排列一致。在 313 K 反应 1 h，这些催化剂的产率均超过 20%，1-硝基-2-丁醇是主要产物。$Mg(OH)_2$，γ-Al_2O_3，SrO_2，$Ca(OH)_2$，$BaCO_3$，$SrCO_3$，BaO 和 La_2O_3 的活性中等，产率在 20%～2%。$CaCO_3$，ZrO_2 和 ZnO 几乎没有活性。他们认为该反应并不需要强碱性位，因为从硝基化合物抽取一个质子是容易的。

在 MgO 上硝基化合物的反应能力次序为硝基乙烷>硝基甲烷>2-硝基丙烷，而羰基化合物的次序为丙醛>异丁醛>新戊醛>丙酮>苯甲醛>丙酸甲酯。羰基化合物的反应能力取决于羰基碳的空间位阻。硝基化合物的活性与三个因素有关：由硝基烷形成负碳离子的难易程度；负碳离子的反应能力；负碳离子中带负电荷的碳原子的空间位阻。稳定的负碳离子比不稳定的负碳离子更容易形成，然而不稳定的负碳离子对吸附的羰基化合物的亲核加成反应能力有可能超过稳定的负碳离子。不稳定的负碳离子的反应能力强有可能是硝基乙烷与丙醛的反应比硝基甲烷快的原因。在所有的硝基化合物中，2-硝基丙烷反应最慢，因为由 2-硝基丙烷形成的叔负碳离子中间的碳原子受空间位阻影响，与吸附的丙醇反应较慢。

MgO 上硝基甲烷和丙醛的反应不容易被 CO_2 和 H_2O 中毒，因为硝基甲烷的酸性很强，它能吸附在已经预吸附 CO_2 或 H_2O 的催化剂上，由硝基甲烷、CO_2 和 H_2O 共吸附的红外光谱研究可以证明这一点。

Sartori 和他的同事报道了含氨丙基的氧化硅或介孔氧化硅催化剂上芳香醛和硝基甲烷/硝基乙烷的硝基醛醇反应。[6] 氨基是用溶胶凝胶法引入的。反应产物是硝基苯乙烯，是由初级反应产物脱水后形成的。反应活性与引入的氨基量有关，当氨基量达到 5～6 $mmol \cdot g^{-1}$ 时，反应产率最高。在 363 K 反应 2 h，苯甲醛和硝基甲烷反应生成的 E-硝基苯乙烯的产率达到 95%，反应选择性达 97%，用后合成方法制备的接枝氨丙基无定形氧化硅对室温下各种生成硝基醛醇的 Henry 反应是有活性的。[7]

用后合成方法制备的氨基改性 MCM-41 对苯甲醛和硝基甲烷或硝基乙烷反应的催化活性与氨基的种类有关，其次序为伯>仲>叔。[8] 反应产物几乎全是 E-硝基苯乙烯。伯胺(丙胺)活性高可由生成锚定亚胺的机理解释(见 4.6.2 节)。实际上，当催化剂用苯甲醛处理时，在 1 636 cm^{-1} 处出现一个新的表示 C—N 伸缩振动的 IR 峰。Anan 等认为 p-硝基苯甲醛和硝基甲烷反应的选择性取决于氨类型，在锚定丙氨基的 MCM-41 上得到的主要产物是硝基烯烃，而在锚定甲基丙氨基团或二乙基丙氨基团的 MCM-41 上得到的主要产物是硝基醇。[9]

Sujandi 等用直接法合成了氨丙基改性的短孔道 SBA-15。此材料对硝基醛醇反应的催化活性比传统的纤维状的长孔道 SBA-15 要高得多。反应产物主要是 α,β-不饱和烯烃。[10]

通过调变丙氨基改性的氧化硅上的 OH 基，可以改变 4-硝基苯甲醛和硝基甲烷反应的产物分布。[11] 有 OH 基存在时，产物主要是 α,β-不饱和产物。如果将 OH 基换成 $OSi(CH_2)_3CN$，则产物变成 β-硝基醇。作者认为调变后反应机理发生了变化(见 4.6.3 节)。

含有双氨基[Si—O—$(CH_2)_2$—NH—$(CH_2)_2$—NH_2]的介孔氧化硅对硝基醛醇反应也有活性。[12]反应在 323 K 进行，采用甲苯作溶剂。当采用硝基甲烷为亲电试剂时，所有的底物除了对硝基苯甲醛和丙醛外都只生成硝基烯烃。而采用硝基乙烷为亲电试剂时，则所有的底物都生成脱水产物。

MgO - Al_2O_3 混合氧化物(经焙烧的水滑石)对 Henry 反应也是有效的[13]，可以将脂肪醛和芳香醛高产率地转变为硝基醇。反应在回流情况下进行，溶剂是 THF。从 4 -硝基苯甲醛、2 -氯苯甲醛和 2 -氯喹啉- 3 -烃氧基醛的硝基醛醇反应得到的产物全部是苏型异构体。

有再水合的水滑石[14]或层间有 *t* -丁氧基的水滑石[Mg—Al—$^tBuO^-$][15]存在时，可高选择性地合成 2 -硝基烷醇[14,15]，即在很短的反应时间内得到很高的产率，见表 5.3.1。用记忆效应对水滑石引入二异丙基胺后，对硝基醛醇反应亦有活性。[16]

表 5.3.1　再水合和$^tBuO^-$水滑石催化的由醛(R^1CHO)和硝基烯烃($R^2CH_2NO_2$)合成硝基醛醇

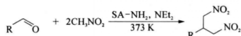
R^1	R^2	再水合水滑石		含离子$^tBuO^-$的水滑石	
		时间/min	产率$^{a)}$/%	时间/min	产率$^{a)}$/%
	H	30	95$^{b)}$	15	98
OCH_3	H	60	98	30	96
H_3CO	H	90	98	60	63
O_2N—	H	30	100	30	92
Cl—	H	60	95	60	95
$CH_3CH_2^-$	H	60	100	30	92
$(CH_3)_2CH_2^-$	H			40	94
O	H	60	92	30	73
$CH_3CH_2^-$	CH_3			120	92
$(CH_3)_2CH_2^-$	CH_3			120	96
O_2N—	CH_3			90	93
O	CH_3			120	82

a) 由^1H NMR 测定。
b) 分离产率。

Cs 交换的 X 沸石对合成硝基烯烃也有活性。[17]

用伯胺和叔胺两种胺改性的氧化硅-氧化铝在 373 K 时对各种醛和硝基甲烷合成 1，3-二硝基烷的反应具有很高的活性，结果见表 5.3.2。[18] 与氧化铝催化剂[3] 不同，反应中加入的硝基甲烷是化学计量的。只用一种胺改性的氧化硅-氧化铝对此反应活性不明显。[18]

表 5.3.2 各种醛和硝基甲烷合成 1,3-二硝基烷[a]



项目	醛	时间/h	转化率/%[b]	产率/%[b]
	X			
1	X=H	8	>99	93
2	X=Me	5	99	93
3	X=OMe	5	99	91
4	X=OH	5	>99	91
5	X=Cl	8	98	83 (8)[c]
6	X=NO_2	8	95	48 (36)[c]
7		5	97	89
8	MeO, MeO	5	99	88
9		5	99	89
10		8	94	80

[a] 反应条件：醛(1 mmol)，硝基甲烷(2 mL)，SA-NH_2，NEt_2(0.1 g，NH_2 0.044 mmol，NEt_2 0.036 mmol)，373 K。
[b] 由 ^{1}H NMR 测定，以醛计。
[c] 硝基醇产率。
引自 K. Motokuma，M. Tada，Y. Iwasawa，*Angew. Chem. Int. Ed.*，**47**，9230 (2008)，p. 9232，Table 3。

参考文献

[1] G. Rosini, R. Ballini, P. Sorrenti, *Synthesis*, 1014 (1983).

[2] J.-M. Mélot, F. Texier-Boullet, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 493 (1986).

[3] R. Ballini, G. Bosica, D. Fiorini, A. Palmieri, *Synthesis*, 1938 (2004).

[4] R. Ballini, G. Bosica, F. Forconi, *Tetrahedron*, **52**, 1677 (1996).

[5] K. Akutsu, H. Kabashima, T. Seki, H. Hattori, *Appl. Catal. A*, **247**, 65 (2003).

[6] G. Sartori, F. Bigi, R. Maggi, R. Sastorio, M. J. Macquarrie, L. Storaro, S. Coluccia, G. Marta, *J. Catal.*, **222**, 410 (2004).

[7] R. Ballini, G. Bosica, D. Livi, A. Palmieri, R. Maggi, G. Sartori, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 2271 (2003).

[8] G. Demicheli, R. Maggi, A. Mazzacani, P. Righi, G. Sartori, F. Bigi, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2401 (2001).

[9] A. Anan, R. Vathyam, K. K. Sharma, T. Asefa, *Catal. Lett.*, **126**, 142 (2008).

[10] Sujandi, E. A. Prasetyanto, S.-E. Park, *Appl. Catal. A*, **350**, 244 (2008).

[11] J. D. Bass, A. Solovyov, A. J. Andrew J. Pascal, A. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3737 (2006).

[12] M. L. Kantam, P. Sreekanth, *Catal. Lett.*, **57**, 227 (1999).

[13] V. J. Bulbule, V. H. Deshpands, S. Velu, A. Sudalai, S. Sivasankar, V. T. Sathe, *Tetrahedron*, **55**, 9325 (1999).

[14] B. M. Choudary, M. L. Kantam, Ch. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *Green Chem.*, **1**, 187 (1999).

[15] B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavita, *J. Mol. Catal. A*, **169**, 193 (2001).

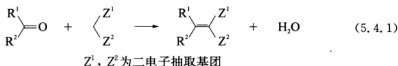
[16] M. L. Kantam, A. Ravindra, Ch. V. Reddy, B. Sreedhar, B. M. Choudary, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 569 (2006).

[17] R. Ballini, F. Bigi, E. Gogni, R. Maggi, G. Sartori, *J. Catal.*, **191**, 348 (2000).

[18] K. Motokuma, M. Tada, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9230 (2008).

5.4 Knoevenagel 缩合

Knoevenagel 缩合是有机合成中一个十分有用的反应。利用此反应可以将一个含羰基的分子与另一个含活泼亚甲基团的分子缩合制备一种具有共轭羰基官能团的双键分子。经典的制备方法是在液相体系中用碱催化。

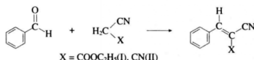


(5.4.1)

Z^1，Z^2 为二电子抽取基团

Knoevenagel 反应常被用做表征固体碱性的典型反应，这部分内容见 2.5.5 节。苯甲醛与氰基乙酸乙酯或丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应是最常用的典型反应。将文献中这两个反应的结果列于表 5.4.1。

表 5.4.1 苯甲醛与氰基乙酸乙酯(I)和丙二腈(II)的 Knoevenagel 缩合反应



催 化 剂	反应物和溶剂量[a]	温度/K	氰基乙酸乙酯		丙二腈		文献
			时间/min	产率/%	时间/min	产率/%	
Al_2O_3, 3 g	10 mmol	室温	3	100	3	96	1
MgO, 4 g	10 mmol	293	30	94	5	94	2
MgO, 0.05 g	2 mmol, DMF	室温	30	97	30	100	3
CsX, 22 mg	9.4 mmol	438	120	~37			4
氮氧化硅, 0.2 g	4 mmol,甲苯	333	240	85	240	90	5
AlPON, 5 *wt*%	10 mmol	333	60	36	15	77	6
氮化 MCM-48, 0.05 g	10 mmol,甲苯	333			180	96	7
423 K 干燥 Ni-Al 水滑石, 50 mg	1 mmol	333	24 h	35%	30	97	8
再水合水滑石, 50 mg	2 mmol,甲苯	室温	120	50	60	100	9
F^--水滑石, 35 mg	1 mmol	I 333 II 室温	120	92	15	100	10
$^tBuO^-$ 水滑石, 50 mg	2 mmol, DMF	室温	20	98	10	99	11
KF/Al_2O_3	醛/II=1/20	室温			180	86	12
773 K 焙烧 CH_3COOK/Al_2O_3	9 mmol	413	300	80.3			13
$Na_2CaP_2O_7$, 0.416 g	1.5 mmol, 乙醇-水(96∶4)	室温	20	85	7	94	14
$Zr(KPO_4)_2$, 50 mg	1 mmol	I 373 II 333	180	88	12	92	15
羟基磷灰石, 0.1 g	1.5 mmol,甲醇	室温	120	23	15	57	16
KF/羟基磷灰石, 0.1 g	1.5 mmol,甲醇	室温	120	64	15	91	16
氟磷灰石, 1.25 g	1.5 mmol	室温	90	45	90	95	17
$NaNO_3$/氟磷灰石, 1.25 g	1.5 mmol	室温	15	94	7	94	17
天然磷酸盐, 0.1 g(微粉化)	1.5 mmol,甲醇	室温	20	89	5	93	18
$NaNO_3$/天然磷酸盐, 0.1 g	1.5 mmol, 甲醇	室温	60	94	1	96	19

续　表

催　化　剂	反应物和溶剂量[a]	温度/K	氰基乙酸乙酯		丙二腈		文献
			时间/min	产率/%	时间/min	产率/%	
氨丙基-氧化硅，0.25 g	20 mmol，葵烷	回流	240	99			20
氨丙基-MCM-41，45 mg	120 mmol，环己烷	355	30	>99			21
氨丙基-MCM-48，0.5 g	10 mmol，甲苯	288	60	98			22
二胺功能化-MCM-41，20 mg	2 mmol，甲苯	323	15	100	15	99	23
TBD-MCM-41，5 mg	1 mmol	室温	60～120	54	60～120	95	24
—$(CH_2)_3N(CH_3)_3^+OH^-$ 嫁接 MCM-41，80 mg	醛：10 mmol I：8 mmol	333	30	95			25
—NH_2 和—COOH 基的阴离子交换树脂	2.0 mmol，苯	室温	300	87	300	92	26
MgF，0.1 g	5.2 mmol，乙醇	室温	240	96	150	100	27

[a] 如果未注明，表示不加溶剂。

5.4.1　催化剂

固体碱催化的 Knoevenagel 缩合反应有很多报道。高比表面 MgO 对该反应很有效。[3]各种醛与氰基乙酸乙酯和丙二腈的反应结果见表 5.4.2。催化剂可反复使用。虽然苯甲醛与丙二腈和氰基乙酸乙酯进行反应的产率都很高，但它与 2,4-戊二酮、乙酸乙酯、硝基甲烷或二甲基丙二酸酯不发生反应。

表 5.4.2　MgO 上醛与氰基乙酸乙酯和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应



R	R′	溶剂	时间/min	转化率/%	选择性/%
苯基	CN	DMF	5	94	100
			30	100	
苯基	CO_2Et	DMF	30	97	100
2-呋喃基	CN	DMF	30	100	100
2-呋喃基	CO_2Et	DMF	30	99.9	100
2-甲基丁基	CN	DMF	60	99	100
2-甲基丁基	CO_2Et	DMF	60	80	100

续 表

R	R′	溶剂	时间/min	转化率/%	选择性/%
丁基	CN	DMF	30	88	100
丁基	CO_2Et	DMF	30	76	100
$c-C_5H_{10}$	CN	DMF	60	97	100
$c-C_5H_{10}$	CO_2Et	DMF	60	23	100
肉桂基	CN	DMF			
肉桂基	CO_2Et	DMF	60	50	57

反应条件：苯甲醛(2 mmol)，氰基乙酸乙酯或丙二腈(2 mmol)，MgO(0.05 g)，溶剂 DMF(2 mL)，室温。
引自 C. Xu, J. K. Bartley, D. I. Enache, D. W. Knight, G. J. Huchings, *Synthesis*, 3468 (2005), p. 3473, Table 6。

氧氮化物对 Knoevenagel 缩合反应有活性。Lednor 等制备了氧氮化硅，并证实了该材料具有对 Knoevenagel 缩合反应有活性的碱性位。[5] AlPONs 和同系物对缩合反应有活性。[6,28] 比表面 1 487 $m^2 \cdot g^{-1}$ 的经氮化的 MCM－48 在 333 K 下能使苯甲醛和丙二腈反应的烯烃产率达到 96%。[7]

一种经 423 K 脱水的 Ni－Al－类水滑石化合物$[Ni_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2](CO_3)_{0.135}$被发现对各种醛与氰基乙酸乙酯和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应有活性，该材料仍保持层状结构。[8] 苯甲醛与丙二腈的反应比氰基乙酸乙酯快得多(见表 5.4.1)。在 333 K 下反应 30 min 后烯烃产率达到 97%。然而该材料对二甲基丙二酸酯($pK_a=13$)的反应无活性。用指示剂法测定其碱性位 H_- 值为 11～11.8。

Kantam 等报道了各种芳香族羰基化合物和脂肪酮与丙二腈和氰基乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应，以再水合的水滑石为催化剂时，反应能顺利进行，并得到定量的产率。[9] 再水合的水滑石层间有 OH^- 离子，反应在室温的甲苯溶剂中能平稳地进行，只有氰基乙酸乙酯与肉桂醛和环己酮的反应是例外。然而如果用 DMF 为溶剂，这两种反应物也能形成相应的产物。即使有水存在，再水合的水滑石仍是 Knoevenagel 缩合反应有效的催化剂。[28] 表 5.4.3 中展示了许多不同腈和酮的组合，它们在 H_2O－DMF 中均能给出很高的产率。[29]

表 5.4.3 腈与不同羰基化合物的 Knoevenagel 缩合反应[a)]

项目	给 体	受 体	产 物	时间/h	产率/%[b)]
1	Ph⌒CN	Ph—CHO	Ph–CH=C(Ph)CN	1	96(81)
2[c)]				1	9
3	Ph⌒CN	糠醛 (2-呋喃基 CHO)	2-呋喃基–CH=C(Ph)CN	1	定量(96)

续　表

项目	给　体	受　体	产　物	时间/h	产率/%
4[d]	Ph CN	CHO	Ph CN	10	定量(80)
5	Ph CN	CHO	Ph CN	24	90(86)
6	Ph CN	CHO	Ph CN	24	77(70)
7[d]	Ph CN	CHO $E/Z=2/3$	Ph CN $E/Z=2/3$	3	78(70)
8[d,e]	Ph CN	Ph CHO	Ph Ph CN	4	76(70)
9	H_2N O CN	Ph—CHO	Ph O NH_2 CN	1	97(93)
10	N CN	Ph—CHO	Ph N CN	1	96(95)
11[f,g]	NC CN	Ph—CHO	Ph CN CN	1	96(91)
12[f]	EtO_2C CN	Ph—CHO	Ph CO_2Et CN	10	94(90)

a) 反应条件：给体(3 mmol)，受体(6 mmol)，水(0.3 mL)，DMF(2 mL)，脱水水滑石(0.15 g)，80℃。
b) 用气相色谱内标法测定，括号内数值是分离产率。
c) 用乙二胺(4 mmol)作催化剂。
d) 用 1,4-二噁烷(2 mL)作催化剂。
e) 40℃，给体(1 mmol)，受体(3 mmol)。
f) 给体(10 mmol)，受体(10 mmol)，水(1 mL)，60℃。
g) 无结构重组水滑石存在时，相应耦合产物的产率为 82%。
引自 K. Ebitani, K. Motokuma, K. Mori, T. Mizugaki, K. Kaneda, *J. Org. Chem.*, **71**, 5440 (2006), p. 5444, Table 3。

用离子交换法在层间引入 F^-，$^tBuO^-$ 或 $[(CH_3)_2CH]_2N^-$ 离子的水滑石对有些 Knoevenagel 缩合反应活性很高。[10,11,30] 有 $^tBuO^-$-水滑石存在时，苯甲醛和丙二腈反应 10 min，得到的产率达到 99%。[11]

据报道磷酸化合物和天然磷酸盐是 Knoevenagel 缩合反应非常有效的催化剂。有 $Na_2CaP_2O_7$ 存在时，室温下苯甲醛和丙二腈在 EtOH-水(94:6)溶液中反应 7 min，得到的烯烃产率达到 94%。[14] 层状磷酸锆、$Zr(KPO_4)_2$[15]、羟基磷灰石[16]、氟磷灰石[16,17]、KF/羟基磷灰石[16]、$NaNO_3$/氟磷灰石和天然磷酸盐[18,19] 也是 Knoevenagel 缩合反应优良的催化剂。

改性氧化硅和介孔材料也曾被用做 Knoevenagel 缩合反应的催化剂。有氨丙基的氧

化硅是对该反应有活性的催化剂。[20,31,32]有氨丙基氧化硅存在时，各种酮和醛都能与氰基乙酸乙酯顺利地反应。只有具有空间位阻的酮、二苯酮和甲基叔丁基酮反应产率不高。通过将反应中生成的水移去，可提高反应速率。非极性溶剂如环己烷、己烷和甲苯比极性溶剂如 1,3 -二氯苯和氯苯要好。[20]反应能在水中进行。[32]接枝氨丙基的 CsX 对苯甲醛和氰基乙酸乙酯或丙二酸二乙酯反应的活性高于氨丙基 MCM - 41。该材料对苯甲醛和乙酰乙酸乙酯之间的反应也有活性。[33]

接有氨基或铵基的介孔材料被发现对 Knoevenagel 缩合反应有活性。氨丙基 MCM - 41 比氨丙基氧化硅活性高 20%～30%。[34]对苯甲醛和氰基乙酸乙酯的缩合反应，伯胺位和叔胺位的转换频率分别为 0.34 和 0.06 min^{-1}。[35]此差别可由碱催化过程中两种不同的反应机理解释。叔胺的催化作用与传统的碱活化氰基乙酸乙酯的亚甲基有关，而伯胺基团能够活化羰基形成亚胺，然后再亲核进攻活化的氰基乙酸乙酯，如图 4.6.2 所示。[35]

Kubota 等制备了一系列氨基固定的微孔和介孔硅酸盐，并考察了它们对苯甲醛和氰基乙酸乙酯 Knoevenagel 缩合反应的催化活性。[36]微孔材料一般活性很高，而具有氨丙基的介孔材料如 MCM - 41 和 SBA - 15 活性也很高。仲胺基团的活性比伯胺基团（如氨丙基）低。接枝的叔胺基团无活性。

经扩孔的 MCM - 41 接枝氨丙基后对 Knoevenagel 缩合反应的活性高于一般的接枝氨丙基 MCM - 41。其高活性与扩孔后的高扩散速率有关。[21]经氨丙基改性的 MCM - 48 对苯甲醛和氰基乙酸乙酯的缩合反应活性非常高[22]，288 K 时反应 1 h 的转化率为 97%。氨基功能化的短孔道 SBA - 15 的 Knoevenagel 缩合反应活性高于一般的长孔道 SBA - 15[37]，因为短孔道的扩散方便，质量传递快。

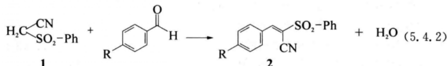
具有双氨基的 MCM - 41，如—$Si(CH_2)_3$—$NHCH_2CH_2NH_2$，在 323 K 的甲苯中对 Knoevenagel 缩合反应活性很高。[23]对肉桂醛和氰基乙酸乙酯的缩合反应，DMF 显示良好的溶剂效应。该催化剂的转换频率远高于带氨丙基的 MCM - 41。Wang 等也报道带双氨基的 SBA - 15 对 Knoevenagel 缩合反应具有很高的活性。[38]

Rodriguez 等报道了带季铵基团的 MCM - 41 如 $Si-(CH_2)_3N(CH_3)_3^+OH^-$ 是对苯甲醛和氰基乙酸乙酯缩合有活性的催化剂。[25]溶剂的极性对反应速率的影响很大，活性次序为 $EtOH > CH_3CN > HCCl_3 > CCl_4$。然而，无溶剂存在时，催化反应仍能进行。

脱乙酰壳多糖是一种天然的多胺，在室温的 DMSO 中，它对各种芳香族羰基化合物与丙二腈、氰基乙酸乙酯和丙二酸二乙酯的 Knoevenagel 缩合反应是活泼的催化剂。[39]

5.4.2 催化反应

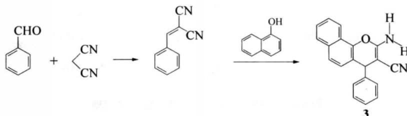
以 MgO，MgO - Al_2O_3（经焙烧的水滑石）和 AlPONs 为催化剂时，苯磺酰乙腈 **1** 与苯甲醛和 4 -取代苯甲醛反应得到 α -苯磺酰肉桂腈 **2**，AlPONs 活性最高。[40]



R=H,NO_2,CH_3和OCH_3时,在273 K反应1 h,**2**的产率依次为95%,98%,88%和80%。苯环上有给电子基团时反应速率下降,反之,有接电子基团时反应速率提高。**1**与苯甲醛的反应速率与AlPONs的氮含量成比例。

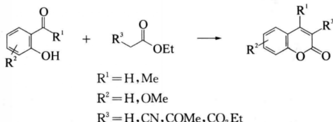
以锚定氢氧化四烃基铵的MCM-41为催化剂,**1**和苯甲醛的反应1 h就可以结束,α-苯磺酰肉桂腈的选择性为100%。[25] $Na_2CaP_2O_7$对此反应也有活性。[41]在添加硝酸钠的氟磷灰石上,合成**2**(R=H,NO_2,CH_3,OCH_3和Cl)的反应也能进行。[42]有苄基三乙基氯化铵存在时,反应能加速进行。

有碱性氧化铝存在时,只要在水中将苯甲醛、丙二腈和α-萘酚混合,就可以得到有取代基的2-氨基色烯**3**,反应选择性为98%,产率为96%。[43]催化剂可反复使用4次,活性不受影响。一系列具有NO_2,OCH_3和Cl功能团的芳香醛的反应选择性和产率都很高。



(5.4.3)

有10%(*w*/*w*)由焙烧水滑石制备的MgO-Al_2O_3(Mg/Al=3)存在时,在甲苯中回流约4 h,不同的酚可以和2-取代乙酸乙酯发生Knoevenagel缩合反应,得到高产率的香豆素。[44]



(5.4.4)

反应物的反应能力次序为氰基乙酸乙酯>丙二酸二乙酯>乙酰乙酸乙酯>乙酸乙酯。3-氰基香豆素的分离产率为93%,而3-氰基-8-甲氧基香豆素的产率为85%。

弱碱性树脂Amberlyst A-21是室温下乙醇溶液中由邻羟基苯甲醛和氰基乙酸乙酯或丙二腈合成有取代基的4*H*-色烯衍生物的优良催化剂。[45]例如,水杨醛和氰基乙酸乙酯或丙二腈反应4 h,产物的产率分别为85%和70%。回收的催化剂反复使用5次不失活。各种有取代基的水杨醛与氰基乙酸乙酯和丙二腈反应,得到的有取代基的4*H*-色烯产率也很高。$Zr(KPO_4)_2$对此反应也有活性。[44]



(5.4.5)



(5.4.6)

合成 4*H* -色烯的反应被认为是通过活泼亚甲基化合物双重加成进行的(见图 5.4.1)。

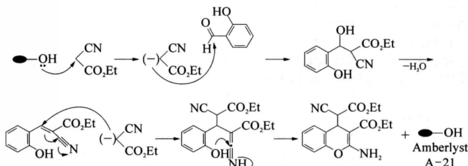
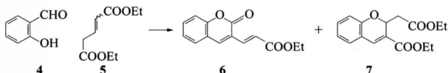


图 5.4.1　阴离子交换树脂上 4*H* -色烯合成机理

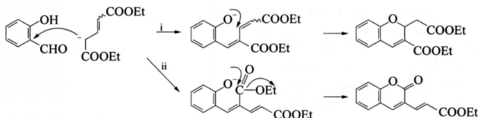
引自 J. S. Yadav, B. V. Subba Reddy, M. K. Gupta, I. Prathaps, S. K. Pandy, *Catal. Commun.*, **8**, 2208 (2007), p. 2210, Scheme 3。

在具有 OH^- 的 MCM-41 上，水杨醛 **4** 和戊烯二酸二乙酯 **5** 缩合生成香豆素 1,2-氧萘酮-3-丙烯酸乙酯 **6** 和色烯衍生物 **7**。



(5.4.7)

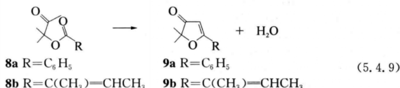
当反应在 383 K 无溶剂情况下进行时，6 h 内可得到高转化率(90%)和高选择性色烯 **7**，其余的产物为香豆素 1,2-氧萘酮-3-丙烯酸盐 **6**。下面的反应机理中第一步是 Knoevenagel 缩合，然后是分子内的 Michael 加成。



(5.4.8)

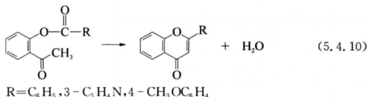
高温反应中存在醛和酯的分子内 Knoevenagel 缩合反应。当 3-羟基-3-甲基-2-丁酮的苯甲酸酯 **8a** 和 CsF 在 573 K 的氮气气氛中加热 5 min，可得到 70%产率的 2,2-二甲

基-5-苯基-3(2*H*)呋喃酮 **9a**。同样的，巴豆酯 **8b** 与 CsF 和 CsF/CaO 一起加热后，可分别得到 80%和 85%产率的 2,2-二甲基-5-(2-甲基-1-丙烯基)-3(2*H*)呋喃酮 **9b**。[46]



(5.4.9)

513 K 时 CsF/CaO 对由 2-羟基苯乙酮酯合成黄酮的反应也有活性。[42]



(5.4.10)

参考文献

[1] F. Texier-Boullet, A. Foucard, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4927 (1982).

[2] H. Moison, F. Texier-Boullet, A. Foucard, *Tetrahedron*, **43**, 537 (1987).

[3] C. Xu, J. K. Bartley, D. I. Enache, D. W. Knight, G. J. Huchings, *Synthesis*, 3468 (2005).

[4] A. Corma, V. Fornés, B. M. Martín-Aranda, H. Garcia, J. Primo, *J. Catal.*, **59**, 237 (1990).

[5] R. Lednor, R. de Rulter, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 1625 (1991).

[6] M. J. Climent, A. Corma, V. Fornés, R. Guil-López, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.*, **163**, 392 (1996).

[7] Y. Xia, R. Mokaya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2639 (2003).

[8] U. Constantino, M. Curíni, F. Montanari, M. Nocchetti, O. Rosati, *J. Mol. Catal. A*, **195**, 245 (2003).

[9] M. L. Kantam, B. M. Choudary, Ch. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *Chem. Commun.*, 1033 (1998).

[10] B. M. Choudary, M. L. Kantam, V. Neeraja, K. K. Rao, *Green Chem.*, **3**, 257 (2001).

[11] B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavita, Ch. V. Reddy, F. Figueras, *Tetrahedron*, **56**, 9357 (2000).

[12] J. Yamawaki, T. Kawata, T. Ando, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **56**, 1885 (1983).

[13] V. Calvino-Casilda, R. M. Martín-Aranda, A. J. López-Peinado, I. Sobczak, M. Ziolek, *Catal. Today*, **142**, 278 (2009).

[14] I. Bennazha, M. Zahouily, S. Sebti, A. Boukhari, E. M. Holt, *Catal. Commun.*, **2**, 101 (2001).

[15] M. Curini, F. Epifano, M. C. Marcofullio, O. Rosati, A. Tsadjout, *Synth. Commun.*, **32**, 355 (2002).

[16] A. Smahi, A. Solhy, H. El Badaoui, A. Amoukal, A. Tikad, M. Maizi, S. Sebti, *Appl. Catal. A*, **250**, 151 (2003).

[17] S. Sebti, R. Nazih, R. Tahir, A. Saber, *Synth. Commun.*, **31**, 993 (2001).

[18] M. Zahouily, B. Bahlaouan, A. Solhy, M. Ouammou, S. Sebti, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **78**, 129 (2003).
[19] S. Sebti, A. Smahi, A. Solhy, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1813 (2002).
[20] D. J. Macquarrie, *React. Funct. Polym.*, **35**, 153 (1997).
[21] D. D. Das, P. J. E. Harlick, A. Sayari, *Catal. Commun.*, **8**, 829 (2007).
[22] S.-G. Wang, *Catal. Commun.*, **4**, 469 (2003).
[23] B. M. Choudary, M. L. Kantam, P. Sreekanth, T. Bandopadhyay, F. Figueras, T. Tuel, *J. Mol. Catal. A*, **142**, 361 (1999).
[24] Y. V. Subba Rao, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2661 (1997).
[25] I. Rodriguez, S. Iborra, F. Rey, A. Corma, *Appl. Catal. A*, **194/195**, 241(2000).
[26] T. Saito, H. Goto, K. Honda, T. Fuji, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 7535 (1992).
[27] R. M. Kumbhare, M. Sridhar, *Catal. Commun.*, **9**, 403 (2008).
[28] P. Grange, Ph. Bastians, R. Conanec, R. Marchand, Y. Laurant, L. M. Ganda, M. Montes, J. Fernandes, J. A. Odriozola, *Appl. Catal. A*, **114**, L191 (1994).
[29] K. Ebitani, K. Motokuma, K. Mori, T. Mizugaki, K. Kaneda, *J. Org. Chem.*, **71**, 5440 (2006).
[30] M. L. Kantam, A. Ravindra, Ch. V. Reddy, B. Sreedhar, B. M. Choudary, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 569 (2006).
[31] E. Angretti, C. Canepa, G. Martinetti, P. Venterello, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 1*, 105 (1989).
[32] K. Isobe, T. Hoshi, T. Suzuki, H. Hagiwara, *Mol. Diversity*, **9**, 315 (2005).
[33] X. Zhang, E. S. M. Lai, R. Martin-Aranda, K. L. Yeung, *Appl. Catal. A*, **261**, 109 (2004).
[34] D. J. Macquarrie, D. E. Jackson, *Chem. Commun.*, 1781 (1997).
[35] D. Brunel, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27**, 329 (1999).
[36] Y. Kubota, Y. Nishizaki, H. Ikeya, M. Saeki, T. Hida, S. Kawazu, M. Yoshida, H. Fuji, Y. Sugi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **70**, 135 (2004).
[37] Sujandi, E. A. Prasetyanto, S.-E. Park, *Appl. Catal. A*, **350**, 244 (2008).
[38] X. Wang, J. C. C. Chan, Y.-H. Tseng, S. Cheng, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **95**, 57 (2006).
[39] K. R. Reddy, K. Rajgopal, C. U. Maheswari, M. L. Kantam, *New J. Chem.*, **30**, 1549 (2006).
[40] M. J. Climent, A. Corma, R. Guil-López, S. Iborra, J. Primo, *Catal. Lett.*, **59**, 33 (1999).
[41] M. Zahouily, M. Salah, J. Bennazha, A. Rayadh, S. Sebti, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 3255 (2003).
[42] M. Zahouily, M. Salah, B. Bahlaouan, A. Rayadh, S. Sebti, *Catal. Lett.*, **96**, 57 (2004).
[43] R. Maggi, R. Ballani, G. Sartori, R. Sartorio, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 2297 (2004).
[44] A. Ramani, B. M. Chanda, S. Velu, S. Sivasanker, *Green Chem.*, **1**, 163 (1999).
[45] J. S. Yadav, B. V. Subba Reddy, M. K. Gupta, I. Prathaps, S. K. Pandy, *Catal. Commun.*, **8**, 2208 (2007).
[46] D. Villemin, P. Jeffrès, M. Hachémi, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 537 (1997).
[47] D. Villemin, M. Hachemi, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **72**, 3 (2001).

5.5 Michael 加成(共轭加成)

Michael 加成或 Michael 反应原来的定义是指一个酮或醛的烯醇酯加成到 α,β-不饱

和羰基化合物的 β 碳上。此定义现在已扩展到包括双重稳定的亲核碳亲核加成到 α,β-不饱和羰基化合物的反应。Michael 加成作为一个 C—C 键形成的反应在合成化学中非常有用。具有代表性的是反应中有一个负碳离子亲核加成到 α,β-不饱和羰基化合物上。碱的作用是从被活化的亚甲基前驱体中抽取一个质子从而形成负碳离子。除了在合成方面的用途外，Michael 加成也被用做研究固体碱催化剂能力的有效测试反应。

5.5.1 活泼的亚甲基化合物加成到 α,β-不饱和羰基化合物上

三种典型的 Michael 加成反应的催化结果归纳于表 5.5.1～表 5.5.3。

将 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 在 473 K 焙烧 3 h 得到的催化剂，在室温或回流温度下对查耳酮和活泼的亚甲基化合物如丙二酸乙酯的 Michael 加成反应是有活性的。[16]

Al_2O_3 被用做硝基烷和 α,β-不饱和羰基化合物 Michael 加成的催化剂。[21~23] β-二羰基化合物如氰基乙酸乙酯和丙二酸二乙酯与甲基乙烯基酮、丙烯醛或甲基丙烯酸酯的 Michael 加成反应，在没有溶剂的条件下，能在 Al_2O_3 上顺利地进行。[23]

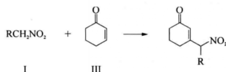
表 5.5.1 Michael 加成(1)



$RCH_2NO_2(\mathbf{I}) + CH_3COCH{=}CH_2(\mathbf{II}) \longrightarrow CH_3COCH_2CHR(NO_2)$

催化剂	重量	R	**I**/mmol	**II**/mmol	温度/K	时间/min	产率/%	文献
KF/Al_2O_3	2.5 g	CH_3	250	12.5	室温	1～3	100	1
	50 mg	CH_3	50	2.5	室温	45	75.5	2
	5 g	CH_3		12	室温	120	100	3
Amberlyst 27	8～10 g	CH_3	50	50	273	240	76	4
N,*N*-二甲基氨丙基- HMS	0.5 g	H CH_3	25 mL	20 mmol	回流	240 72	80 94	5
N,*N*-二甲基氨丙基-氧化硅	0.42 g	CH_3	4.2	2.1	室温	180	75	6
再水合水滑石	0.2 g	H	2	2	室温	90	100	7
623 K 处理 KF/Al_2O_3	10 mg	H	8	2	273	30	93.0	8
KOH/Al_2O_3	10 mg	H	8	2	273	30	49.0	8
MgO	0.1 g	H	8	2	323	120	1.5	8
CaO	0.1 g	H	8	2	323	120	0.9	8
Al_2O_3	0.1 g	H	8	2	323	120	0.9	8
$Zr(KPO_4)_2$	0.5 mmol	CH_3	1	1	293	180	69	9
KF/天然磷酸盐	2	CH_3	6	6	室温	120	55	10

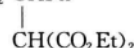
表 5.5.2 Michael 加成(2)



催 化 剂	重量	R	I/mmol	III/mmol	温度/K	时间/min	产率/%	文献
KF/Al_2O_3	3 g	CH_3	5		室温	120	100	3
CsF/α - Al_2O_3	0.1	CH_3	1∶1		323	45	~90	11
氨丙基化的氧化硅	72 mg	H	3 mL	2.5	363	240	95	12
	72 mg	CH_3	3 mL	2.5	363	240	92	
双氨丙基的氧化硅	0.5 g	H	25 mL	20 mmol	回流	240	90	5
		CH_3				90	88	
Amberlyst 27	8~10 g		50	50	室温	1 200	93	4
F^--水滑石	0.1 g	CH_3	1	1	室温	120	95	13
$^tBuO^-$-水滑石	0.1 g	CH_3	2	2	室温	30	98	14
623 K 处理 KF/γ - Al_2O_3	0.1 g	H	12	4	323	30	99.8	8
823 K 处理 KOH/Al_2O_3	0.1 g	H	12	4	323	30	93.0	8
MgO	0.1 g	H	12	4	323	30	20.5	8
CaO	0.1 g	H	12	4	323	30	5.4	8
Al_2O_3	0.1 g	H	12	4	323	30	6.9	8
SrO	0.1 g	H	12	4	323	30	1.4	8
BaO	0.1 g	H	12	4	323	30	0.7	8
La_2O_3	0.1 g	H	12	4	323	30	0	8
MgO - La_2O_3	0.1 g	H	2.2	2	室温	15	98	15

表 5.5.3 Michael 加成(3)





催 化 剂	重量	V/mmol	VI/mmol	温度/K	时间/h	产率/%	文献
$Ba(OH)_2 \cdot 0.8H_2O$	0.05 g	25	25	室温	8	95	16
MgO	0.2 g	2	2	室温	2	93	17
Cs - MCM - 41	(1.8%)	20	26	423	0.5	79	18
再水合水滑石	0.2 g	2	2	室温	6	96	7
F^--水滑石	0.1 g	1	1	室温	2	95	13

续　表

催　化　剂	重量	V/mmol	VI/mmol	温度/K	时间/h	产率/%	文献
$^tBuO^-$-水滑石	0.1 g	2	2	室温	2	95	14
$[(CH_3)_2CH]_2N^-$-水滑石	0.05 g	2	2	333	7	98	19
氨丙基化 MCM-41	0.1 g	1.375	1.25	353	24	87	20
氨丙基化 SBA-15	0.1 g	1.375	1.25	353	24	84	20
氨丙基化八面沸石	0.1 g	1.375	1.25	353	24	87	20
Mg-La 氧化物	0.1 g	2.2	2	室温	5.5	98	15

高比表面 MgO 是 Michael 加成反应非常有效的催化剂。[17]将$(MgCO_3)_4Mg(OH)_2$在 723 K 焙烧 2 h 就可以得到该催化剂。主要的反应结果见表 5.5.4。反应与溶剂密切相关，产率次序为己烷>甲苯>EtOAc≈MeCN≫DMSO≫MeOH，$CHCl_3$。在氯仿或甲醇中，MgO 是没有活性的。催化剂可重复使用。有适当的手性助剂存在时，MgO 微晶对于不对称 Michael 加成也有活性。[24]

表 5.5.4　高比表面 MgO 催化的 Michael 加成

次数	受　体	给 予 体	时间/h	产率/%
1	查耳酮	丙二酸二乙酯	2	93
2	查耳酮	氰基乙酸乙酯	2	88
3	查耳酮	丙二腈	1.5	88
4	2-环己烯-1-酮	丙二酸二甲酯	1	93
5	巴豆酸甲酯	对甲苯硫醇	0.5	100
6	4-苯基-3-丁烯-2 酮	丙二腈	1	13

反应条件：受体(2 mmol)，给予体(2 mmol)，MgO(0.2 g)，溶剂甲苯(2 mL)，第 5 次用乙腈溶剂。
引自 C. Xu, J. K. Bartley, D. I. Enache, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Synthesis*, 3468 (2005), p. 3470, Table 1。

Prescott 等用溶胶-凝胶法制备了一系列高比表面的镁氟氧化合物，并将它们作为 Michael 加成催化剂进行了测试。[25]在 2-甲基环己烷-1,3-二酮和甲基乙烯基酮的 Michael 加成中，制备的 F/Mg=1/6 样品的催化活性与由水滑石制备的 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物相似。

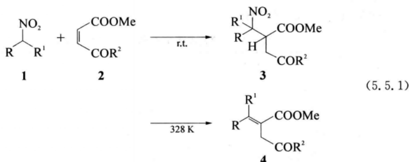
KF/Al_2O_3和 CsF/Al_2O_3对 Michael 加成也是有效的催化剂。[1~3,26]有 KF/Al_2O_3存在时，2-苯基乙烯基苯基酮和 0.05 mol 硝基甲烷在室温下反应 3.5 h，当 2-苯基乙烯基苯基酮、硝基甲烷、催化剂的摩尔比为 1∶20∶0.2 时，Michael 加成产物产率为 74%。[26] Bergbreiter 和 Lalonde 将 KF/碱性 Al_2O_3 用于硝基烷和 α,β-不饱和羰基化合物的 Michael 加成。[3]

Kabashima 等研究了固体碱如 KF/Al_2O_3，KOH/Al_2O_3，碱土金属氧化物和 La_2O_3对硝基甲烷和 α,β-不饱和羰基化合物(巴豆酸甲酯、丁烯-2-酮、2-环己烯-1-酮和巴豆醛)

Michael 加成的催化活性。[8] KF/Al_2O_3和 KOH/Al_2O_3分别在 623 K 和 873 K 经真空处理。对所有的硝基甲烷的 Michael 加成反应，KF/Al_2O_3和 KOH/Al_2O_3呈现高活性，MgO 和 CaO 对巴豆酸甲酯和丁烯-2-酮的反应无活性，对 2-环己烯-1-酮和巴豆醛反应活性较低。在这些催化剂上，α,β-不饱和羰基化合物与硝基甲烷反应能力的次序为巴豆酸甲酯<丁烯-2-酮<2-环己烯-1-酮<巴豆醛。此次序与β位置上的电荷次序一致，只有最不活泼的巴豆酸甲酯是例外。对所有已研究的 Michael 加成反应，SrO，BaO 和 La_2O_3均无活性。

对硝基乙烷和 2-环己烯-1-酮的 Michael 加成，负载在 α-Al_2O_3上的 KF 比负载在 γ-Al_2O_3上的 KF 活性更高。[11] 而且 CsF/α-Al_2O_3的活性也比 CsF/γ-Al_2O_3高。[11]

有 KF/碱性 Al_2O_3催化剂存在时，硝基烷 **1** 和 α 位和 β 位有两个取电子基团的缺电子烯烃 **2** 能进行共轭加成反应。[27] 反应产物与温度有关，室温下 Michael 加成形成的是有 C—C 单键的化合物，328 K 时形成的是有 C═C 双键的化合物 **4**，后者是由中间产物 **3** 脱除 HNO_2形成的。



(5.5.1)

例如，4-硝基丁酸甲酯(R＝MeOCO$(CH_2)_2^-$，R^1＝H)和顺丁烯二酸二甲酯(R^2＝OMe)在室温下反应 7 h 给出 80%产率的加成产物 **3**，而在 328 K 反应 7 h 产物的产率降至 78%。

Na 型的 Y 和 β 沸石是无溶剂条件下几种 1,3-二羰基化合物为给予体和甲基乙烯酮、丙烯醛和丙烯酸甲酯为受体的 Michael 加成反应的有效催化剂。[27]

MgO-La_2O_3混合氧化物(Mg/La＝4.26)对不同组合的 Michael 给予体和受体的反应均有很高的活性。[15] 最佳的溶剂是二甲基甲酰胺，但用甲苯为溶剂时产率也很高。硝基乙烷和查耳酮反应 2 h，产率达 98%。MgO-La_2O_3存在时硝基乙烷(pK_a＝17.2)有如此高的反应能力说明该混合氧化物碱强度很高。

层间含有 OH^-基团的再水合的水滑石对以甲基乙烯基酮、丙烯酸甲酯、未取代的和取代的查耳酮为受体和以硝基烷、丙二腈、丙二酸二苯酯、氰基乙酰胺和硫醇为给予体的 Michael 加成反应具有很高的活性。[6] 在温和的反应条件下，可得到定量的加成产物。在 353 K 和水-1,4-二噁烷溶剂中，苯乙腈和不饱和羰基化合物反应可得到 2-环己烯-1-酮、2-壬烯-2-酮、亚苄基丙酮和肉桂腈等 Michael 加成产物。[29]

含 F^-、$^tBuO^-$或$[(CH_3)_2CH]_2N^-$离子的水滑石对一系列不同的给予体和受体的

Michael 加成反应也有很高的活性。[13,14,19]在 $^tBuO^-$-水滑石上的 Michael 加成反应结果示于表 5.5.5。[14]

表 5.5.5　$^tBuO^-$-水滑石催化的 Michael 加成反应

项目	受　体	给予体[a)]	时间/h	产　物	分离产率(%)
a	$C_6H_5-CO-CH=CH-C_6H_5$	NM	0.16	$C_6H_5CH(CH_2NO_2)CH_2COC_6H_5$	93
b	2-环己烯-1-酮	NE	0.5	3-($CH(CH_3)NO_2$)环己酮	98
c	$CH_2=CHCOOCH_2CH_3$	NM	0.75	$O_2NCH_2CH_2CH_2COOCH_2CH_3$	96
d	2-环戊烯-1-酮	DMM	0.83	3-($CH(CO_2CH_3)_2$)环戊酮	94
e	$CH_2=CHCOCH_3$	DEM	0.5	$CH_3COCH_2CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$	98
f	$C_6H_5-CO-CH=CH-C_6H_5$	DEM	2	$C_6H_5CH[CH(CO_2C_2H_5)_2]CH_2COC_6H_5$	95
g	2-环己烯-1-酮	DMM	1	3-($CH(CO_2CH_3)_2$)环己酮	90
h	$H_3C-C_6H_4-CO-CH=CH-C_6H_5$	DMM	1	$H_3C-C_6H_4-CH[CH(CO_2CH_3)_2]CH_2COC_6H_5$	96
i	$H_3CO-C_6H_4-CO-CH=CH-C_6H_5$	DMM	1.3	$H_3CO-C_6H_4-CH[CH(CO_2CH_3)_2]CH_2COC_6H_5$	95
j	$C_6H_5-CO-CH=CH-C_6H_5$	DMM	1	$C_6H_5CH[CH(CO_2CH_3)_2]CH_2COC_6H_5$	92

续 表

项目	受　体	给予体[a]	时间/h	产　物	分离产率(%)
k	C_6H_5-C(=O)-CH=CH-C_6H_5	EAA	0.16	C_6H_5CH($CH_2COC_6H_5$)CH(CO_2CH_3? H_3CO_2C)($CO_2C_2H_5$)	86
l	CH_2=CH-C(=O)OCH_3	EAA	0.33	CH_3COCH($CO_2C_2H_5$)$CH_2CH_2CO_2CH_3$	90

反应条件：受体 2 mmol，给予体 20 mmol，溶剂甲醇 10 mL，催化剂 0.1 g。

a) DMM：丙二酸二甲酯，NM：硝基甲烷，NE：硝基乙烷，DEM：丙二酸二乙酯，EAA：乙酰乙酸乙酯。

引自 B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavia, Ch. V. Reddy, F. Figueras, *Tetrahedron*, **56**, 9357 (2000), p. 9358, Table 1。

阴离子交换树脂对一系列 Michael 加成反应也是有活性的，但催化剂的用量很大。[4]

胺功能化氧化硅对 Michael 加成反应有活性。Mdoe 等制备了 *N*,*N*-二甲基-3-氨丙基功能化的无定形氧化硅(AMS)和 HMS(六方介孔氧化硅)。[5]前者是用后合成方法将 *N*,*N*-二甲基-3-氨丙基锚定在 AMS 上，而后者是用模板溶胶-凝胶法由四乙氧基硅烷和 *N*,*N*-二甲基-3-氨丙基三甲氧基硅烷制成的。对两种催化剂的硝基烷和甲基乙烯基酮或 2-环己烯-1-酮的 Michael 加成催化活性进行了比较，发现两者都有活性，但后者活性更高，4 h 之内硝基甲烷和 2-环己烯-1-酮的 Michael 加成产率达 90%(分离产率 86%)。Macquarrie 等用不同的方法制备了氨丙基氧化硅，如接枝法和溶胶-凝胶法，并比较它们对硝基醛醇反应和 Michael 加成反应的催化活性。[12]与 Mdoe 等[5]的结果相反，用接枝法制备的催化剂的活性比溶胶-凝胶法高得多。两种催化剂活性的差别被归结为氨基的可接近性有差别。20 h 内硝基甲烷和 2-环己烯-1-酮的 Michael 加成产率达 97%，反应选择性达 99%。氨丙基氧化硅对硝基烷和共轭烯烃的 Michael 加成也有活性。[7]

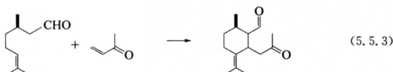
接有乙二胺的介孔氧化硅对 2-环戊烯-1-酮和硝基甲烷的 Michael 加成活性很高。[30]反应 30 min 硝基甲基环戊酮的产率即高达 98%。

N-甲基-3-氨丙基功能化的介孔氧化硅(FSM-16)可催化未改性的醛与乙烯基酮之间的直接 1,4-加成反应。[31]例如，丁醛、己醛、辛醛和葵醛与甲基乙烯基酮或乙基乙烯基酮之间的反应。

$$R_1CH_2CHO + CH_2{=}CHCOR_2 \longrightarrow R_1CH(CHO)CH_2CH_2COR_2 \qquad (5.5.2)$$

庚醛(1 mmol)和乙基乙烯基酮(1.5 mmol)在甲苯溶剂(5 mL)和氮气气氛中进行回流，有 *N*-甲基-3-氨丙基功能化的 FSM-16(1 mol%)存在时，加成产物产率为 93%。MgO 和水滑石对此反应无活性。

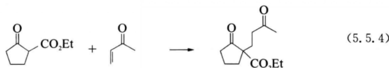
同样的催化剂对离子液体中香茅醛和甲基乙烯基酮的加成反应也有催化作用。[32]



(5.5.3)

反应在 353 K 下[bmin]PF_6中进行 4 h，5-酮醛产率达 62%（bmin=1-丁基-3-甲基咪唑鎓盐）。

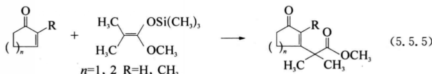
在微波辐照下，胺接枝的无定形氧化硅对 Michael 加成活性很高，其中 N,N-二乙基氨丙基氧化硅活性最高。[33]例如，2-氧代环戊烷甲酸乙酯和甲基乙烯基酮反应 10 min，Michael 加成产物产率达 92%。



(5.5.4)

Subba Rao 等成功地将 1,5,7-三氮二环[4.4.0]葵-5-烯（TBD）固定在 MCM-41 表面上，并发现 MCM-TBD 对 Michael 加成活性很高。[34]在很短的反应时间内，一些典型的 Michael 给予体和不饱和羰基化合物的反应选择性很高，例如氰基乙酸乙酯和环戊酮反应，1,4-加成物产率为 52%，反应选择性为 100%。

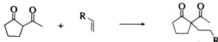
Srivastava 将 TBD 接枝到 SBA-15 上，并用于 Michael 加成反应。无溶剂情况下在 383 K 反应 12 h，环戊烯酮和环己烯酮与 1-甲氧基-2-甲基-1-三甲基硅氧基丙烯反应生成产率达 70%～78%的 Michael 加成物。[35]



(5.5.5)

有接枝 TBD 的 SBA-15 存在时，2-乙酰环戊酮与活性端基烯烃如丙烯腈反应可合成季碳化合物（见表 5.5.6）。[35]

表 5.5.6 接枝 TBD 的 SBA-15 催化的 2-乙酰环戊酮和烯烃的 Michael 加成



项 目	R	时间/h	产率/%
1	CN	12	70
2	$COOCH_3$	8	87
3	$COOC_2H_5$	8	88
4	$COOC_6H_5$	8	92

反应条件：2-乙酰环戊酮(3 mmol)，烯烃(6 mmol)，催化剂(0.3 mmol)，反应温度(383 K)。
引自 R. Srivastava, *J. Mol. Catal. A*, **264**, 146 (2007), p. 151, Table 6。

接枝四烷基氢氧化铵的 MCM－41 对 Michael 加成的催化活性也曾有报道。[36]例如，在室温下反应(5.5.4)进行 1 h，Michael 加成产物的产率为 85%，反应选择性为 100%。

Kubota 发现合成的孔中含有烷基铵阳离子的有序介孔材料是碱催化反应的有效催化剂。[20]例如，用十六烷基三甲基铵阳离子为结构导向剂合成的 MCM－41 是查耳酮和丙二酸二甲酯 Michael 加成的活性催化剂。

由层状磷酸盐剥离并经钾离子交换得到的 $Zr(KPO_4)_2$ 是温和条件下 β－二羰基化合物 Michael 加成的有效催化剂，见表 5.5.7。[9]

表 5.5.7　$Zr(KPO_4)_2$ 催化的 Michael 加成

受　体	给予体	加成物	时间	产率/%
甲基乙烯基酮	乙酰丙酮		30 min	85
甲基乙烯基酮	苯甲酰乙酸乙酯		1 h	95
甲基乙烯基酮	丙二酸二甲酯		3 h	95
甲基乙烯基酮	硝基乙烷		3 h	69[a]
2－环己烯－1－酮	乙酰丙酮		10 h	92
巴豆醛	乙酰乙酸乙酯		1 h	89
丙烯醛	苯甲酰乙酸乙酯		30 min	98

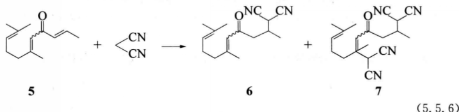
反应条件：给予体(1 mmol)，受体(1 mmol)，催化剂(0.5 mmol)，333 K。

[a] 反应温度：298 K。

引自 U. Constantino, F. Marmottini, M. Curini, O. Rosati, *Catal. Lett.*, **22**, 333 (1993), p. 335, Table 1。

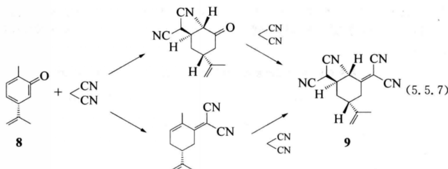
在液相中，以固体强碱 $Na/NaOH/Al_2O_3$，Cs_xO/Al_2O_3，Na/NaX 和 Cs_xO/CsX 为催化剂，研究了由丙酮和丙烯酸乙酯 Michael 加成生成5-氧代己酸乙酯的反应。[37] Na/NaX 活性最高，在 363 K 和催化剂用量为 0.05 mol 酯/g 催化剂时，反应转化率为 84%，选择性为 57%。主要的副产物为丙烯酸酯和5-氧代己酸乙酯二次 Michael 加成形成的5-氧代壬二酸二甲酯。

有 Cs/Csβ 沸石存在时，含 α，β-不饱和羰基基团的萜类化合物和丙二腈发生反应，Cs/Csβ 沸石由 Csβ 沸石浸渍铯甲酸盐水溶液，然后在 773 K 焙烧制成。[38] φ-甲位突厥酮 **5**(顺式+反式异构体混合物 1∶1)和丙二腈反应生成化合物 **6**(产率 62%)和 **7**(产率 9%)。



(5.5.6)

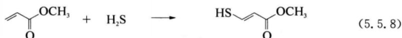
香芹酮 **8** 和丙二腈生成化合物 **9**(产率 53%)。化合物 **9** 是串联的 Michael-Knoevenagel 反应(或 Knoevenagel-Michael 反应)的产物。



(5.5.7)

5.5.2 H_2S 和硫醇的 Michael 加成

在 413 K 下，研究了固体碱催化剂上 H_2S 和丙烯酸甲酯通过 Michael 加成生成3-巯基丙酸甲酯的反应(MMP)。[39,40]



(5.5.8)

活性次序为：添加碱金属/碱土金属的 MgO>MgO>MgO/Al_2O_3>γ-氧化铝>碱金属离子交换沸石>再水合水滑石。添加 Na 的 MgO 初始活性最高。转化率为 40%时，MMP 选择性为 78%，主要副产物为3，3'-硫代巯基二丙酸盐，由 MMP 和 H_2S 反应生成。活性次序与由 CO_2 吸附热测定得到的碱强度有很好的关联。动力学和红外光谱研究结果

表明反应在 HS^- 和物理吸附的丙烯酸甲酯之间进行（虽然催化剂表面上存在强化学吸附丙烯酸甲酯），见图 5.5.1。

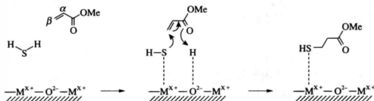
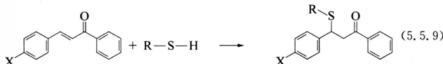


图 5.5.1 碱催化的 H_2S 和丙烯酸甲酯加成反应机理

引自 E. Breysee, F. Fajula, A. Finiels, G. Frémy, F., J. D. Tichit, C. Moreau, *J. Catal.*, **233**, 288 (2005), p. 294, Scheme 2。

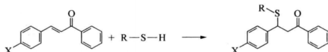
合成的羟基磷灰石是硫醇和查耳酮衍生物 Michael 加成非常有效的催化剂。[41]



(5.5.9)

在温和条件下反应几分钟就可以得到很高的产率。例如，苯硫酚和查耳酮的反应中，当用乙醇和甲醇为溶剂时，5 min 内加成产物的产率分别为 91% 和 93%。然而，当用己烷、戊醇或 2-丙醇为溶剂时，得不到任何产物。不同的查耳酮衍生物和硫醇反应的结果见表 5.5.8。

表 5.5.8 以羟基磷灰石为催化剂时查耳酮和硫醇的 Michael 加成



X	R	时间/min	产率/%
H	C_6H_5	5	93
H	2-NH_2—C_6H_4	3	96
H	$EtCO_2CH_2$	5	82
p-Cl	C_6H_5	5	95
p-Cl	2-NH_2—C_6H_4	2	96
p-Cl	$EtCO_2CH_2$	5	84
m-NO_2	C_6H_5	5	93
m-NO_2	2-NH_2—C_6H_4	2	92
m-NO_2	$EtCO_2CH_2$	5	87

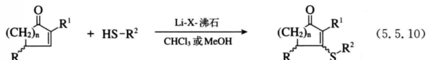
续 表

X	R	时间/min	产率/%
p-NO_2	C_6H_5	3	94
p-NO_2	2-NH_2—C_6H_4	1	91
p-NO_2	$EtCO_2CH_2$	5	91
p-OMe	C_6H_5	60	90
p-OMe	2-NH_2—C_6H_4	4	94
p-OMe	$EtCO_2CH_2$	60	52
p-Me	C_6H_5	20	91
p-Me	2-NH_2—C_6H_4	3	92
p-Me	$EtCO_2CH_2$	60	68

反应条件：查耳酮 1 mmol，硫醇 1 mmol，甲醇 1.5 mL，催化剂 0.1 g，室温。
引自 M. Zahouily，Y. Arouki，B. Bahlouan，A. Rayadh，S. Sebti，*Catal. Commun.*，**4**，521 (2003)，p. 523，Table 1。

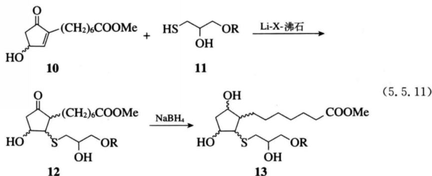
碱金属离子交换沸石可催化苯硫醇 Michael 加成到 2-环戊烯-1-酮和 2-环己烯-1-酮上的反应。[42]通常活性次序与沸石碱性一致。NaY，KY 和 X-沸石得到的结果最好。然后，当有碱性更强的沸石如 CsX 存在时，会发生副反应，相当数量的硫醇被氧化成二硫化合物。

有 LiX 存在时，一系列有取代基的硫醇与环状不饱和羰基化合物发生 Michael 加成。[43]例如，273 K 时 2-环己烯-1-酮和 4-氯苯硫醇反应得到产率为 82%的 Michael 加成物。



(5.5.10)

与此类似，不饱和羰基化合物 **10** 和有取代基的硫醇 **11** 生成 13-硫前列腺素 **12**(产率 60%～80%)。**12** 中的酮基可以用硼氢化钠还原，得到几乎定量的相应的羟基衍生物 **13**。



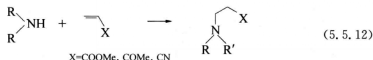
(5.5.11)

R=1-萘基，2-萘基，4-甲氧基苯基

有 MgO[15] 和再水合水滑石[6] 存在时，对甲苯硫酚和巴豆酸甲酯或甲基乙烯基酮反应得到高产率的加成产物。有沸石存在时，硫代缩水甘油酸乙酯可加成到甲基乙烯基酮或丙烯醛上。[26]

5.5.3 胺加成到 α,β-不饱和化合物上

室温下有水滑石存在时，胺类能进行氮-Michael 加成，将含氧基团加到 α,β-不饱和化合物上。[44]



(5.5.12)

含 NO_3^-，OH^-，F^- 和 O^tBu^- 离子的 Mg-Al 水滑石，$MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物和 MgO 是有活性的催化剂，对二丁胺和丙烯酸甲酯的反应，产率达 52%～90%。Cu-Al 氢氧化物(Cu/Al=3)的活性更高。一系列环、无环和脂肪胺包括吗啉与 α,β-不饱和化合物发生 1,4-加成，形成相应的氮-Michael 加成物，见表 5.5.9。然而，当芳香胺如苯胺与丙烯酸甲酯相遇，不发生反应。

表 5.5.9 Cu-Al 水滑石上的氮-Michael 反应[a)]

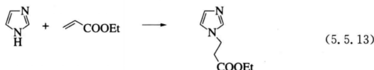
胺	受体	时间/h	产　物	产率/%[b)]
$(CH_2)_5NH$	$CH_2=CHCOOMe$	3.0	$(CH_2)_5N-CH_2CH_2COOMe$	90
$(CH_2)_5NH$	$CH_2=CHCN$	3.5	$(CH_2)_5N-CH_2CH_2CN$	88
$(CH_2)_5NH$	$CH_2=CHCOMe$	4.0	$(CH_2)_5N-CH_2CH_2COMe$	84
$(PhCH_2)_2NH$	$CH_2=CHCOOMe$	5.0	$(PhCH_2)_2N-CH_2CH_2COOMe$	75
$(PhCH_2)_2NH$	$CH_2=CHCN$	5.5	$(PhCH_2)_2N-CH_2CH_2CN$	80
$(PhCH_2)_2NH$	$CH_2=CHCOMe$	5.0	$(PhCH_2)_2N-CH_2CH_2COMe$	75
$O(CH_2CH_2)_2NH$	$CH_2=CHCN$	4.0	$O(CH_2CH_2)_2N-CH_2CH_2CN$	86
$O(CH_2CH_2)_2NH$	$CH_2=CHCOMe$	2.5	$O(CH_2CH_2)_2N-CH_2CH_2COMe$	80

续 表

胺	受体	时间/h	产　物	产率/%
$(n\text{-}C_4H_9)_2NH$	$CH_2{=}CHCN$	5.0	$(n\text{-}C_4H_9)_2NCH_2CH_2CN$	88
$(n\text{-}C_4H_9)_2NH$	$CH_2{=}CHCOOMe$	3.0	$(n\text{-}C_4H_9)_2NCH_2CH_2COOMe$	90
		3.0		89[c]
$(n\text{-}C_4H_9)_2NH$	$CH_2{=}CHCOMe$	5.0	$(n\text{-}C_4H_9)_2NCH_2CH_2COMe$	88
$PhCH_2NH_2$	$CH_2{=}CHCOOMe$	5.5	$PhCH_2NHCH_2CH_2COOMe$	78[d]
$PhCH_2NH_2$	$CH_2{=}CHCOOMe$	5.5	$PhCH_2N(CH_2CH_2COOMe)_2$	80[e]
HN(哌嗪)NH	$CH_2{=}CHCOOMe$	5.0	MeOOCCH_2CH_2–N(哌嗪)N–CH_2CH_2COOMe	90[e]
环己基–NH_2	$CH_2{=}CHCN$	5.0	环己基–$NHCH_2CH_2CN$	70[d]
环己基–NH_2	$CH_2{=}CHCN$	5.0	环己基–$N(CH_2CN)_2$	70[e]

a) 反应条件：胺 1.0 mmol，受体 1.2 mmol，甲醇 5 mL，室温。
b) 由硅胶色谱测得的分离产率。
c) 四次循环后的分离产率。
d) 形成 5%～9%双加成产物。
e) 用 2.4 当量的受体。
引自 M. L. Kantam，B. Neelima，V. Reddy，*J. Mol. Catal. A*，**241**，147 (2005)，p. 149，Table 2。

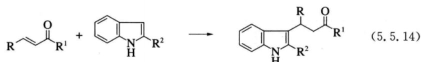
采用微波或超声活化时，以 Li^+-和 Cs^+-蒙脱土(Cs^+-M)为催化剂，咪唑可以和丙烯酸乙酯缩合。[45,46]



(5.5.13)

在微波辐照下，碱性越强，微波辐照功率越大，辐照时间越长，反应转化率越高。[45]有 Cs^+-M 存在时，348 K 用 850 W 辐照 5 min，*N*-取代产物产率为 75%，选择性为 100%。在超声活化情况下，有 Cs^+-M 存在时，在 323 K 转化率达到约 97%，选择性也是 100%。[46]

有纳米二氧化钛晶体存在时，吲哚和 α,β-不饱和酮生成吲哚酮。[47]



(5.5.14)

由表 5.5.10 可知，有 TiO_2(10 mol%)存在时，不饱和羰基化合物和吲哚在室温下二氯甲烷中反应 6 h，可得到高产率 3-取代吲哚。

表 5.5.10 TiO_2 催化的 α,β-不饱和酮与吲哚和 2-甲基吲哚的 Michael 加成[a]

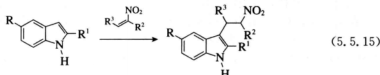
项目	不饱和酮	吲　哚	产　物	产率[b]/%
1	Ph O Ph	N H	Ph O Ph N H	75, 71[c], 68[d]
2	Ph O Ph	N Me H	Ph O Ph N Me H	82
3	MeO O Ph	N H	OMe O Ph N H	83
4	Ph O Cl	N H	Ph O Cl N H	81
5	Ph O Me	N H	Ph O Me N H	92
6	O	N H	O N H	81
7	O	N Me H	O N Me H	88
8	O	N H	O N H	85
9	O	N Me H	O N Me H	93

续 表

项目	不饱和酮	吲 哚	产 物	产率[b]/%
10	Me, O	N H	O, Me, N H, Me	92[e]

[a] 反应条件：所有反应在室温下无水二氯甲烷中进行，用10 mol%纳米 TiO_2 为催化剂，反应时间6 h。
[b] 分离产率。
[c] 五次循环后产率。
[d] 用瓶装级别 DCM 反应。
[e] 反应时间3 h。
引自 M. L. Kantam, S. Laha, J. Yadav, B. M. Choudary, B. Sreedhar, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 867 (2006), p. 869, Table 2。

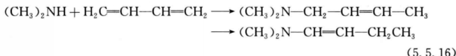
在碱性氧化铝上，无溶剂情况下，333 K时吲哚和硝基烯烃能发生共轭加成。[48]



(5.5.15)

5.5.4 胺加成到丁二烯上

Kakuno 和 Hattori 研究了碱性金属氧化物 MgO, CaO, SrO, La_2O_3, ThO_2 和 ZrO_2 上胺类和共轭双烯加成生成不饱和胺的反应。[49]采用的胺类包括二乙胺、乙胺、哌啶、苯胺和三乙胺。所研究的催化剂中 CaO 活性最高，而 ThO_2 和 ZrO_2 是惰性的。胺的反应能力次序为二甲胺>乙胺>哌啶≫苯胺，三乙胺。CaO 上二甲胺加成到丁二烯上形成的初级产物主要为 *N*,*N*-二甲基-2-丁烯胺，它是由二甲胺基和一个 H 1,4-加成到二烯上生成的。随着反应进行，1,4-加成产物的双键转移到烯胺，形成 *N*,*N*-二甲基-1-丁烯胺。



$$(CH_3)_2NH + H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2N{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2N{-}CH{=}CH{-}CH_2CH_3 \qquad (5.5.16)$$

以 SrO 为催化剂时，烯胺几乎是唯一的产物。而 La_2O_3 上 *N*,*N*-二甲基-2-丁烯胺是唯一的产物，异构化到烯胺的反应不发生。

5.5.5 醇的氰乙基化

丙烯腈和含有一个活泼氢的化合物反应生成β-烷氧基腈，后者水解后转变成羧酸，还原后转变成胺。醇类的氰乙基化是合成药物中间体和工业有机化学品广泛采用的反应。



$$ROH + CH_2{=}CHCN \longrightarrow ROCH_2CH_2CN \qquad (5.5.17)$$

均相的碱如碱金属氢氧化物被用做该反应的催化剂。用阴离子交换树脂作为多相催化剂曾有报道。采用以氢氧化合物形式存在的阴离子交换树脂为催化剂时，乙腈和二醇

(乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇)在 323 K 反应 20 h,产率为 80%~95%。[50]



$$\text{HOROH} + \text{CH}_2\text{=CHCN} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{OROCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \qquad (5.5.18)$$

Kabashima 和 Hattori 研究了各种固体碱上醇类和乙腈的氰乙基化反应。[51]以甲醇为反应物时,所有的碱土金属氧化物在 323 K 都具有很高的催化活性。碱土金属氢氧化物也有高活性。KF/Al_2O_3 和 KOH/Al_2O_3 的活性也与碱土金属氢氧化物相当。碱土金属碳酸盐则无活性或活性很低。La_2O_3 活性很低,而 Al_2O_3,ZrO_2 和 ZnO 无活性。醇类的反应能力次序随催化剂不同而变化。以碱土金属氧化物、La_2O_3、KF/Al_2O_3 和 KOH/Al_2O_3 为催化剂时,醇类的反应能力增加次序为甲醇<乙醇<2-丙醇。以氢氧化镁和氢氧化钙为催化剂时,反应能力次序与此相反。在所有的催化剂上,2-甲基-2-丙醇和丙烯腈反应的能力很低或几乎不反应。作者以醇的酸性和催化剂的碱强度为依据讨论了它们的反应能力次序。催化剂暴露在空气中对其活性几乎没有影响,因为醇的吸附比 CO_2 和 H_2O 要强得多。

水滑石类材料对醇类和丙烯腈的氰乙基化反应有高活性。刚合成的水滑石活性很低,在氮气气氛中 723 K 加热分解后得到的氧化物活性增加,氧化物在湿氮气中再水合后活性还会继续增加。以再水合的水滑石为催化剂时,在 323 K 反应 45 min,乙腈在甲醇中的转化率达 99.8%。[52]催化剂可反复使用,而且在空气中是稳定的,其活性比经 1 073 K 真空处理的 MgO 要高。该催化剂对乙醇、2-丙醇和丁醇也有活性,相应的烷氧基丙腈选择性为 100%。只有 2-丙醇是例外,β-异丙烷氧基丙腈选择性为 80%。

层间引入 t-丁氧基(^{t}BuO$^-$)可进一步提高水滑石的催化活性。[53]该催化剂对醇和硫醇与丙烯腈的加成反应活性很高,结果见表 5.5.11。3-烷氧基丙腈和 3-烷基巯基丙腈的选择性是定量的。含^{t}BuO$^-$的水滑石活性高是因为该离子的碱性强以及醇容易形成烷氧阴离子。

表 5.5.11 由^{t}BuO$^-$-水滑石催化的醇和丙烯腈的氰乙基化反应

醇或硫醇	时间/h	产　物	产率[a]/%
MeOH	0.6	MeO CN	92[b]
EtOH	1.5	EtO CN	96[b]
Me, Me CHOH	4.0	Me, Me CHO CN	90[b]
Ph-CH_2OH	1.5	Ph-CH_2O CN	100
Me OH	2.0	Me O CN	100
CH_2OH	4.0	CH_2O CN	87
CH_2OH	2.5	CH_2O CN	89

续 表

醇或硫醇	时间/h	产 物	产率[a]/%
$PhCH=CHCH_2OH$	2.0	$PhCH=CHCH_2OCH_2CH_2CN$	80
$n-C_6H_{13}OH$	3.0	$n-C_6H_{13}OCH_2CH_2CN$	100
$(HOH_2C)_2C(NH_2)Me$	2.0	$NCCH_2CH_2OH_2C-C(NH_2)(Me)-CH_2OCH_2CH_2CN$	98
$n-C_4H_9SH$	0.5	$n-C_4H_9SCH_2CH_2CN$	90
$n-C_6H_{13}SH$	0.6	$n-C_6H_{13}SCH_2CH_2CN$	100
$C_6H_{11}SH$（环己硫醇）	1.5	$C_6H_{11}SCH_2CH_2CN$	90
$Me—[CH_2]_{11}—SH$	0.5	$Me—[CH_2]_{11}—SCH_2CH_2CN$	94

反应条件：醇或硫醇(4 mmol)，丙烯腈(4 mmol)，溶剂 CH_2Cl_2，催化剂 50 mg，室温。
[a] 以 ^1H NMR 为依据的产率。
[b] 分离产率。
引自 B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kelvita, *Green Chem.*, **1**, 289 (1999), p. 290, Table 1。

5.5.6 醇加成到乙烯基酮和乙烯基砜上

Kabashima 等研究了 273 K 时不同种类的固体碱对甲醇和 3-丁烯-2-酮加成反应的催化活性。[54]



$$CH_3OH + CH_3COCH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3COCH_2CH_2OCH_3 \qquad (5.5.19)$$

在所有的情况下，加成产物的选择性均超过 99%。所有的碱土金属氧化物都有高活性。在 MgO，CaO 和 SrO 上，10 min 内产率超过 92%。即使是小比表面($2\ m^2 \cdot g^{-1}$)的 BaO，产率也达到 73%。$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 和 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 具有高活性，产率分别为 75%和 70%。$Mg(OH)_2$ 和 $Ca(OH)_2$ 也有很好的活性，但比 $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 和 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 要低得多。所有的碱土金属碳酸盐活性比较低。La_2O_3，ZrO_2，ZnO 和 Al_2O_3 活性也很低。KF/Al_2O_3 和 KOH/Al_2O_3 活性很高，产率可与 BaO，$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 和 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 相比较。

MgO 催化剂由 $Mg(OH)_2$ 在真空下原位分解制备。分解温度为 673 K，MgO 活性最高。在此温度 $Mg(OH)_2$ 分解并不完全，表面上还留下了大量的 OH^- 基团。由于 $Mg(OH)_2$ 本身有活性，作者认为表面 OH^- 基团起活性位作用。

与氰乙基化反应相似，MgO、CaO 和 KF/Al_2O_3 的催化活性不受暴露于 CO_2 或空气的

影响。作者指出甲醇在这类催化剂上的吸附强于CO_2或空气。

以负载在碱性Al_2O_3上的KF为催化剂，不饱和醇**15**和3-卤代乙烯砜**14**的化学选择共轭加成反应可以实现。[55]



(5.5.20)

例如，在室温下将烯丙醇、2-丙炔-1-醇和肉桂醇与乙烯砜和固体碱催化剂混合，就可以发生加成反应。以CH_2Cl_2萃取加成产物，得到的产率相当理想。

参考文献

[1] J. H. Clark, D. G. Cork, M. S. Robertson, *Chem. Lett.*, **12**, 1145 (1983).
[2] T. Ando, S. J. Brown, J. H. Clark, D. G. Cork, T. Hanafusa, J. Ichihara, J. M. Miller, M. S. Robertson, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.* 2, 1133 (1986).
[3] D. Bergbreiter, J. Lalonde, *J. Org. Chem.*, **52**, 1601 (1987).
[4] R. Ballini, P. Marzialli, A. Mozzicafreddo, *J. Org. Chem.*, **61**, 3209 (1996).
[5] J. E. G. Mdoe, J. H. Clark, J. Macquairre, *Synlett.*, 625 (1998).
[6] B. M. Choudary, M. L. Kantam, C. Reddy, V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A*, **146**, 279 (1999).
[7] R. Ballini, A. Palmieri, *Adv. Synth. Catal.*, **349**, 1154 (2006).
[8] H. Kabashima, H. Tsuji, T. Shibuya, H. Hattori, *J. Mol. Catal. A*, **155**, 23 (2000).
[9] U. Constantino, F. Marmottini, M. Curini, O. Rosati, *Catal. Lett.*, **22**, 333 (1993).
[10] S. Sebti, H. Boukhal, N. Hanafi, S. Boulaajai, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 6207 (1999).
[11] J.-M. Clacens, D. Genuit, L. Delmontte, A. Garcia-Ruiz, G. Bergeret, R. Montiel, J. Lopez, F. Figueras, *J. Catal.*, **221**, 483 (2004).
[12] D. J. Macquarrie, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, R. Sartorio, *Appl. Catal. A*, **246**, 183 (2003).
[13] B. M. Choudary, M. L. Kantam, V. Neeraja, K. K. Rao, F. Figueras, L. Delmotic, *Green Chem.*, **3**, 257 (2001).
[14] B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavia, Ch. V. Reddy, F. Figueras, *Tetrahedron*, **56**, 9357 (2000).
[15] B. Veldurthy, J. M. Calcens, F. Figueras, *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 767 (2005).
[16] M. Iglesias, J. M. Marinas, J. V. Sinsterra, *Tetrahedron*, **43**, 2335 (1987).
[17] C. Xu, J. K. Bartley, D. I. Enache, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Synthesis*, 3468 (2005).
[18] K. R. Kooestra, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 1005 (1995).
[19] M. L. Kantam, A. Ravindra, Ch. V. Reddy, B. Sreedhar, B. M. Choudary, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 569 (2006).
[20] Y. Kubota, H. Ikeya, Y. Sugi, T. Yashima, T. Tatsumi, *J. Mol. Catal. A*, **249**, 181 (2006).
[21] G. Rosini, E. Marrota, *Synthesis*, 237 (1986).
[22] R. Ballini, M. Petrini, *Synthesis*, 1024 (1986).
[23] B. C. Ranu, S. Bhar, *Tetrahedron*, **48**, 1327 (1992).

[24] B. M. Choudary, K. V. Ranganath, U. Pal, M. L. Kantam, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13167 (2005).

[25] H. A. Prescott, Z.-J. Li, E. Kemnitz, J. Deutsh, H. Lieske, *J. Mater. Chem.*, **15**, 4616 (2005).

[26] J. Yamawaki, T. Kawate, T. Ando, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **56**, 1885 (1983).

[27] R. Ballini, A. Palmieri, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 1154 (2006).

[28] R. Sreekumar, P. Rugmini, R. Padmakumar, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6557 (1997).

[29] K. Ebitani, K. Motokuma, K. Mori, T. Mizugaki, K. Kaneda, *J. Org. Chem.*, **71**, 5440 (2006).

[30] E. DeOliveira, A. G. S. Prado, *J. Mol. Catal. A*, **271**, 63 (2007).

[31] K. Shimizu, H. Suzuki, E. Hayashi, T. Kodama, Y. Tsuchiya, H. Hagiwara, Y. Kitayama, *Chem. Commun.*, 1068 (2002).

[32] H. Hagiwara, T. Sayuri, T. Okabe, T. Hoshi, T. Suzuki, H. Suzuki, K. Shimizu, Y. Kitayama, *Green Chem.*, **4**, 461 (2002).

[33] H. Hagiwara, S. Inotsume, M. Fukushima, T. Hoshi, T. Suzuki, *Chem. Lett.*, **35**, 926 (2006).

[34] Y. V. Subba Rao, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2661 (1997).

[35] R. Srivastava, *J. Mol. Catal. A*, **264**, 146 (2007).

[36] I. Rodriguez, S. Iborra, F. Rey, A. Corma, *Appl. Catal. A*, **194/195**, 241 (2000).

[37] U. Meyer, H. Gorzawski, W. F. Hölderich, *Catal. Lett.*, **59**, 201 (1999).

[38] K. P. Volcho, S. Yu. Kurbakova, D. V. Korchagina, E. V. Suslov, N. F. Salkhudinov, A. V. Toktarev, G. V. Echevskii, V. A. Barkhash, *J. Mol. Catal. A*, **195**, 263 (2003).

[39] E. Breysee, F. Fajula, A. Finiels, G. Frémy, J. Lamotte, F. Maugé, J.-C. Lavalley, C. Moreau, *J. Mol. Catal. A*, **198**, 185 (2003).

[40] E. Breysee, F. Fajula, G. Frémy, D. Ticht, C. Moreau, *J. Catal.*, **211**, 288 (2005).

[41] M. Zahouily, Y. Arouki, B. Bahlouan, A. Rayadh, S. Sebti, *Catal. Commun.*, **4**, 521 (2003).

[42] M. Kummarraja, K. Pitchumani, *J. Mol. Catal. A*, **256**, 138 (2006).

[43] P. D. Shinde, V. A. Mahajan, H. B. Borate, V. H. Tillu, R. Bal, A. Chandwadkar, R. D. Wakharkar, *J. Mol. Catal. A*, **216**, 115 (2004).

[44] M. L. Kantam, B. Neelima, V. Reddy, *J. Mol. Catal. A*, **241**, 147 (2005).

[45] R. M. Martín-Aranda, M. A. Vicenete-Rodríguez, J. M. López-Pestana, A. J. López-Peinado, A. Jerez, J. de D. López-González, M. A. Banares-Munoz, *J. Mol. Catal. A*, **124**, 115 (1997).

[46] R. M. Martín-Aranda, E. Ortega-Cantero, M. L. Rojas-Cervantes, M. A. Vincento-Rodríguez, M. A. Banares-Munoz, *Catal. Lett.*, **84**, 204 (2002).

[47] M. L. Kantam, S. Laha, J. Yadav, B. M. Choudary, B. Sreedhar, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 867 (2006).

[48] R. Ballini, R. R. Clemente, A. Palmieri, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 191 (2006).

[49] Y. Kakuno, H. Hattori, *J. Catal.*, **85**, 509 (1984).

[50] C. S. H. Chen, *J. Org. Chem.*, **27**, 1920 (1962).

[51] H. Kabashima, H. Hattori, *Appl. Catal. A*, L33 (1997); *Catal. Today*, **44**, 277 (1998).

[52] P. S. Kumbbar, J. Sanchez-Valente, F. Figueras, *Chem. Commun.*, 1091 (1998).

[53] B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kelvita, *Green Chem.*, **1**, 289 (1999).

[54] H. Kabashima, T. Katou, H. Hattori, *Appl. Catal. A*, **214**, 121 (2001).

[55] R. Giovannini, M. Petrini, *Chem. Commun.*, 1829 (1997).

5.6 Tishchenko 反应

Tishchenko 反应是醛类通过催化二聚产生酯的反应。Claisen 首次以醇钠为催化剂成功实现了该反应。[1]



$$2RCHO \longrightarrow RCH_2COOR \quad (5.6.1)$$

Tishchenko 用烷醇铝为催化剂，成功地促进了非烯醇化和烯醇化醛的 Tishchenko 反应。[2]近来又报道了几种有机金属化合物的合成，发现反应的选择性很高。[3]

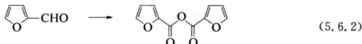
以固体碱为催化剂，Tanabe 和 Saito 研究了碱土金属氧化物上苯甲醛的 Tishchenko 反应。[4]在 423 K 下进行反应时，单位表面积的催化活性次序为 $BeO \ll MgO < CaO \ll SrO \ll BaO$。催化活性与由滴定法测定的碱性位数目具有良好的相关性。加入苯甲酸使活性下降，而加入苯酚或吡啶则使活性全部消失。苯甲醛吸附的红外光谱显示表面上存在金属苄化物和苯甲酸盐。作者提出的反应机理见图 5.6.1。第一步是苯甲醛吸附在碱性位(O^{2-})和金属阳离子上，依次形成中间体(I)和(II)。下一步是氢负离子由 I 转移至 II，形成 III 和 IV。活性物种 IV 与另一个醛分子的碳原子作用，生成中间物 V。后者再将一个醛分子吸引到金属阳离子上，然后发生氢负离子转移形成酯，并释放活性物种 IV。反应的一级反应动力学方程表明其速率决定步骤为活性物种 IV 与醛分子羰基碳原子之间的亲核加成。Tanabe 和 Saito 用的催化剂是在空气中焙烧的，反应温度 423 K。后来发现在经真空处理的碱土金属氧化物上，Tishchenko 反应温度可降至 353 K。[5]

用混合 Tishchenko 反应可测定醛类的反应能力，实验中让等量的两种醛在一系列碱土金属氧化物上进行反应。[5,6]由两种自身 Tishchenko 反应和两种交叉 Tishchenko 反应形成四种酯。根据反应的产物分布和量子化学计算得出结论，即带正电荷和空间未受阻挠的羰基碳原子较多的醛与具有空间阻挠较少的氧原子的活性物种(图 5.6.1 中的 IV)之间的反应较快。

γ-Al_2O_3上负载 KF 和 KNH_2的催化剂对苯甲醛的 Tishchenko 反应具有高活性。[7]催化活性与 KF/Al_2O_3在真空中加热温度密切相关(见 3.9.4 节)。[7,8]在经 673 K 抽空的 KF/Al_2O_3上，323 K 时反应 3 h 和 20 h，转化率达到 94%和 99%。[7]

Tsuji 和 Hattori 发现在具有^{18}O标记原子的 MgO 和 CaO 表面上进行 Tishchenko 反应时，氧化物表面和苯甲醛会交换氧原子，导致晶格中的氧大量进入苯甲酸苄酯产物。[9]作者提出双齿配位中间体的形成是晶格氧进入产物的原因(见图 5.6.2)。在 MgO 的例子中，进入产物的表面氧大约为 500 $\mu mol \cdot g^{-1}$。

在醛中糠醛的 Tishchenko 反应比较难进行。在 CaO 和 SrO 上，糠醛的 Tishchenko 反应在 353 K 进行。[10]



(5.6.2)

有 SrO 存在时在 353 K 反应 6 h，酯的产率为 93%，选择性几乎为 100%。SrO 催化

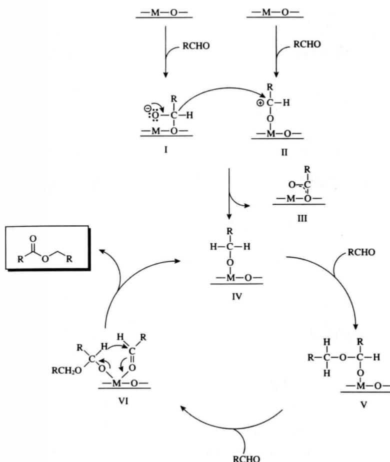
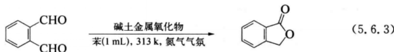


图 5.6.1 Tanabe 和 Saito 提出的 MgO 和 CaO 上的 Tishchenko 反应机理

引自 K. Tanabe, K. Saito, *J. Catal.*, **35**, 247 (1974), p. 249, Scheme 2。

剂由 $SrCO_3$在 1 273 K 的真空中焙烧得到。MgO 和 BaO 对该反应无活性，La_2O_3，ZrO_2，ZnO，Al_2O_3，KF/Al_2O_3，KOH/Al_2O_3都无活性。SrO 对 3-糠醛的 Tishchenko 反应也有活性。[6]

固体碱也能催化由邻苯二醛制造 2-苯并[c]呋喃酮的分子内 Tishchenko 反应。[11,12]



(5.6.3)

MgO、CaO 和 SrO 对该反应有活性，但 BaO 无活性。有 CaO 存在时，在 313 K 反应 15 min 得到定量产率的产物。Al_2O_3也有活性，但低于 CaO。KF/Al_2O_3和 KOH/Al_2O_3具有中等的活性。MgO - Al_2O_3混合氧化物(由焙烧水滑石制备)、La_2O_3，ZrO_2和 ZnO 无活

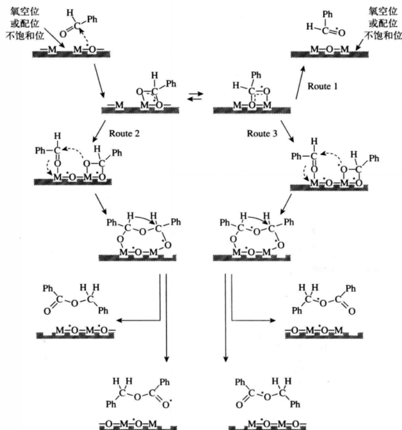


图 5.6.2 Tsuji 和 Hattori 提出的碱土金属氧化物上 Tishchenko 反应机理

引自 H. Tsuji，H. Hattori，*ChemPhysChem.*，**5**，733 (2004)，p. 735，Fig. 2。

性。有 CaO 或 Al_2O_3存在时，2,3-萘二甲醛的分子内 Tishchenko 反应也能进行，在 333 K 反应 2 h 内酯产率达到 94%。

参考文献

[1] L. Claisen，*Ber.* 20，646 (1887).

[2] W. Tischtschenko，*J. Russ. Phys. Chem.*，**38**，355 (1906).

[3] T. Seki，T. Nakajo，M. Onaka，*Chem. Lett.*，**35**，824 (2005).

[4] K. Tanabe，K. Saito，*J. Catal.*，**35**，247 (1974).

[5] T. Seki，H. Kabashima，K. Akutsu，H. Tachikawa，H. Hattori，*J. Catal.*，**204**，393 (2001).

[6] T. Seki，H. Hattori，*Catal. Surv. Jpn.*，**7**，145 (2003).

[7] H. Handa，T. Baba，H. Sugisawa，Y. Ono，*J. Mol. Catal. A*，**134**，171 (1998).

[8] H. Kabashima，H. Tsuji，S. Nakata，Y. Tanaka，H. Hattori，*Appl. Catal. A*，**194/195**，227 (2000).

[9] H. Tsuji, H. Hattori, *ChemPhysChem*, **5**, 733 (2004).
[10] T. Seki, K. Akutsu, H. Hattori, *Chem. Commun.*, 1000 (2001).
[11] T. Seki, H. Hattori, *Chem. Commun.*, 2510 (2001).
[12] T. Seki, H. Tachikawa, T. Yamada, H. Hattori, *J. Catal.*, **217**, 117 (2003).

5.7 烷基化反应

5.7.1 酚烷基化

A. 甲醇对苯酚的环上烷基化

许多作者报道了研究金属氧化物和沸石催化剂上甲醇对苯酚的环上烷基化反应的工作。通常在酸性氧化物例如 $SiO_2-Al_2O_3$ 上得到的是三种苯甲酚异构体和苯甲醚的混合物。反之,在碱性氧化物例如 MgO 上则倾向于在邻位烷基化。此反应在工业上十分重要,因为反应产物 2,6-二甲苯酚是一种质量优异的耐热树脂的单体。

含 Fe_2O_3 的混合氧化物是苯酚邻位烷基化反应高选择性催化剂。[1,2]表 5.7.1 给出了 623 K 时混合氧化物对邻位烷基化反应的活性和选择性,混合氧化物中 M/Fe 比例为 2,M 代表第二种金属元素。[1]表 5.7.1 中,除了 $NiO-Fe_2O_3$,苯酚甲基化的位置都在邻位上。混合氧化物 $ZnO-Fe_2O_3$ 催化剂对苯酚与乙醇、1-丙醇和 2-丙醇的邻位烷基化反应也具有活性。[3]

表 5.7.1 $MO-Fe_2O_3$ 上苯酚和甲醇的反应产物

$M-Fe_2O_3$ 中的 M	Cu	Mg	Ca	Ba	Zn	Mn	Co	Ni[a]
苯酚转化率, mol%	95.3	8.8	68.7	82.5	88.4	24.0	63.9	67.5
选择性, %[b]								
邻甲酚	41.0	75.3	79.3	64.3	43.5	83.9	82.6	53.2
2,6-二甲苯酚	59.0	24.7	20.3	35.6	56.5	13.1	17.3	18.6
甲醇转化率, mol%	42.3	5.1	23.1	28.7	66.5	2.2	23.8	98.3
选择性, %[c]								
甲基化	31.5	22.1	41.9	38.7	21.0	100	32.5	6.6
气化	68.5	77.9	58.0	61.3	79.0	—	67.5	93.3

[a] 苯、甲苯、二甲苯和碳化的选择性依次为 12.4, 5.0, 1.0 和 9.8。
[b] 转化每摩尔苯酚给出的邻甲酚和 2,6-二甲苯酚摩尔数。
[c] 转化每摩尔甲醇给出的产物或气体产物中甲基摩尔数。
反应条件:623 K, 苯酚+甲醇=63 kPa, 苯酚/甲醇=1/10, 接触时间 1.6 s。
引自 T. Kotanigawa, M. Yamamoto, K. Shimokawa, Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **44**, 1961 (1971), p. 1962, Table 1。

磷酸钙 $Ca_3(PO_4)_2$ 是苯酚和甲醇邻位烷基化反应的选择性催化剂。[4]773 K 时苯酚转化率为 77.7%,邻位烷基化产物(邻甲酚+2,6-二甲苯酚)选择性为 88%。以甲醇为基础

的甲基化选择性(93%)比含 Fe_2O_3混合氧化物高得多。

TiO_2对邻位烷基化反应有很高的选择性。[5,6]733 K 时转化率为 78%，邻位烷基化(邻甲酚+2,6-二甲苯酚)选择性为 88%。强 Lewis 酸和弱 Lewis 碱对被认为是烷基化反应的活性位。

Tanabe 和 Nishizaki[7]研究了苯酚吸附在 MgO 和 SiO_2- Al_2O_3上的红外光谱。苯酚分子在两种催化剂上解离吸附形成表面苯酚盐。然而两种催化剂在 1 496 cm^{-1}和 1 600 cm^{-1}附近两个峰的强度比明显不同，这两个峰代表苯环的面上骨架振动。对 MgO 而言，强度比与液相苯酚相似，但 SiO_2- Al_2O_3上的强度比与液相苯酚很不相同。根据此实验结果，作者提出两种催化剂选择性的差异(见图 5.7.1)是由苯酚不同的吸附状态引起的。在酸性催化剂上，苯酚盐的苯环与表面相互作用强，因而苯环靠近表面，除了 *O*-烷基化以外，还促进了间位和对位的烷基化反应。反之在碱性氧化物上，苯酚盐与表面的相互作用弱，苯酚盐的苯环或多或少呈垂直状态，因而除了邻位外其他位置上的烷基化反应均受到了阻抑。

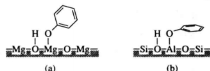


图 5.7.1 苯酚在(a) MgO 和(b) SiO_2- Al_2O_3上的吸附状态

邻位烷基化反应的历程与所用的催化剂有关。Velu 和 Swamy 指出在 MgO - Al_2O_3上反应过程中形成了苯甲醚。接触时间短时反应产物为苯甲醚，反应后期苯甲醚选择性下降，产物中 2-甲基苯甲醚和 2,6-二甲苯酚增加。[8]实际上，苯甲醚和甲醇反应生成邻甲酚、2,6-二甲苯酚和 2-甲基苯甲醚。作者认为在 MgO - Al_2O_3上图 5.7.2 中的途径 A 是烷基化反应的主要途径。他们还报道在 CuO - Al_2O_3，MgO - Fe_2O_3和 MgO - Cr_2O_3催化剂上途径 B(苯环直接烷基化)是主要的。[9,10]

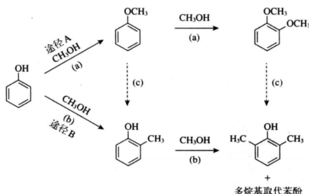


图 5.7.2 苯酚烷基化反应历程

引自 S. Velu, C. S. Swamy, *Appl. Catal. A*, **145**, 141 (1996), p. 151。

Kotanigawa 等认为在催化剂 $ZnO-Fe_2O_3$ 上邻甲酚是由苯酚直接甲基化生成的，因为未发现催化剂上苯甲醚与甲醇发生反应。[11]

2,3,6 -三甲基苯酚是合成维生素 E 的工业原料。773 K 和 20～30 bar 时 MgO 上间甲酚和甲醇的气相烷基化反应中间甲酚的转化率为 95%～100%，2,3,6 -三甲基苯酚的选择性为 80%～90%。[12]

B. 甲醇对苯酚的 *O*-烷基化

负载碱金属阳离子的 X 沸石能催化酚类衍生物与甲醇的 *O*-烷基化反应。[13]随着沸石碱性增加，其 *O*-烷基化反应活性增加。543 K 时苯酚和甲醇反应的唯一产物为苯甲醚，但是催化剂会迅速失活。在负载碱的氧化硅上也能发生苯酚和甲醇的 *O*-烷基化反应。[14]催化剂活性随金属负载量和金属氧化物碱性增加而增加（$Cs_2O/SiO_2>K_2O/SiO_2>Na_2O/SiO_2>Li_2O/SiO_2$）。在 Cs_2O/SiO_2 上得到很高的转化率（～90%）和 100% *O*-烷基化选择性。乙醇、1-丙醇和 1-丁醇也能进行 *O*-烷基化反应。随着烷基化试剂的碳链增长，反应转化率下降。

C. 苯酚和碳酸二甲酯的 *O*-烷基化

Tundo 等在气液相转移条件下研究了苯酚和碳酸二甲酯（DMC）的反应。[15]催化剂是涂有 5 *wt*% PEG 6 000 的 K_2CO_3。453 K 时苯酚变成苯甲醚的转化率非常高。Fu 和 Ono 曾经报道在碱金属阳离子交换的 X 沸石上苯酚和 DMC 发生气相烷基化反应。[16]图 5.7.3 展示的是 553 K 时苯酚转化率随时间变化的情况。碱金属阳离子交换的沸石对生成苯甲醚具有高催化活性，而含碱土金属阳离子的沸石（CaX，MgY）苯甲醚产率较低，说明碱性对苯酚 *O*-甲基化反应是重要的。在 NaX 和 KX 上苯甲醚选择性分别为 93%和 94%。在碱金属阳离子交换沸石中，只有 NaX 的活性高且稳定，KX 和 CsX 的活性随时间迅速衰减。

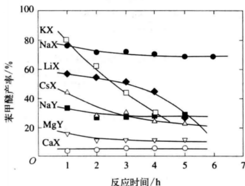


图 5.7.3　不同沸石上苯酚和碳酸二甲酯（DMC）甲基化反应中苯甲醚产率随时间变化情况

反应条件：553 K，苯酚压力 24.7 kPa，DMC/苯酚克分子比＝1，W/F＝12.0 g・h・mol^{-1}。

引自 Z. Fu, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **21**, 43 (1993), p. 45, Fig. 1。

Romero 报道了釜式反应器中碱性沸石上苯酚和 DMC 的液相 *O*-甲基化反应。[17]催化剂是刚合成的 KNaX，内含碱金属氢氧化物。在 438 K 和 DMC/苯酚摩尔比为 2 时，苯酚转化率和苯甲醚选择性分别为 100%和 85%。

Wu 等由焙烧含氟水滑石制备了氟改性的介孔 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物。[18]XRD 显示该样品除了水滑石焙烧后形成的 MgO 物相外还有 MgF_2 物相。此样品对苯酚和 DMC 液相 *O*-甲基化反应具有很高的活性和选择性。它们比未改性的混合氧化物更有效。苯酚转化率与 CO_2 程序升温脱附法测定的中等和强碱性位数量成正比。473 K 时苯酚转化率达 99.3%，而苯甲醚选择性为 100%。

D. 苯酚和丙醇烷基化

采用装有焙烧水滑石制得的 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物的固定床反应器，研究了苯酚与1-丙醇和2-丙醇的气相烷基化反应。[19] 623 K 时在氧化物(Mg/Al=3)上，苯酚和1-丙醇的烷基化反应转化率约为80%，O-烷基化和C-烷基化同时进行，而丙基部分不发生骨架异构化。另外，在与2-丙醇的反应中，进行的只是C-烷基化反应。在水滑石骨架中以 Cu^{2+} 同晶取代 Mg^{2+}，则在1-丙醇和2-丙醇反应中分别得到高选择性的2-丙基苯酚和2-异丙基苯酚。

在 CeO_2-MgO 上，苯酚和1-丙醇发生邻位选择烷基化反应。[20] CeO_2-MgO(CeO_2 11.2%)在苯酚转化率为23%时，2-丙基苯酚选择性很高(85%)。

E. 二羟基苯和甲醇烷基化

邻苯二酚在533～583 K 时在 Al_2O_3 上可与甲醇发生甲基化反应。[21] 主要产物是3-甲基-1,2-苯二酚和2-甲氧基苯酚，两种产物的总选择性为80%～90%。

CsX 存在时，羟基醌(1,4-二羟基苯)在液相中能被甲醇选择性地O-烷基化成4-甲氧基苯酚和1,4-二甲氧基苯。[13] 523 K 时过量甲醇和羟基醌反应2 h，转化率为19.7%，单甲基化产物选择性为100%。563 K 时反应2 h，羟基醌转化率为97.9%，一甲基化和二甲基化产物选择性分别为70%和28%。

Bal 等研究了负载碱金属的氧化硅催化剂上二羟基苯与甲醇的气相O-烷基化反应[22]，结果见表5.7.2。用浸渍金属氢氧化物/醋酸盐水溶液的方法将碱金属(1.5 mmol·g^{-1})负载到氧化硅上，在373 K 干燥和773 K 焙烧，反应活性次序为 $Li_2O/SiO_2 < Na_2O/SiO_2 < K_2O/SiO_2 < Cs_2O/SiO_2$。所有的催化剂上O-烷基化产物选择性都非常高，并且选择性增加次序和活性相一致，Cs_2O/SiO_2 的选择性为100%。二羟基苯的反应能力与其酸性相一致：1,2-二羟基苯<1,4-二羟基苯<1,3-二羟基苯。

表 5.7.2 负载碱金属的氧化硅对二羟基苯甲基化反应的催化活性
(反应条件：673 K，反应物/甲醇=1/5)

催化剂	邻苯二酚			间苯二酚			对苯二酚			p-甲氧基苯酚	
	转化率	选择性[a] (单)	选择性[b] (二)	转化率	选择性[c] (单)	选择性[d] (二)	转化率	选择性[e] (单)	选择性[f] (二)	转化率	选择性[f]
Li(1.5)SiO_2	5.2	75.1	15.7	30.9	36.9	44.4	27.1	59.1	14.0	49.7	100
Na(1.5)SiO_2	10.3	71.3	22.5	45.3	33.8	52.1	44.2	47.7	31.0	63.8	100
K(1.5)SiO_2	17.3	63.3	31.5	65.7	22.6	64.7	49.1	45.8	41.0	75.8	100
Cs(1.5)SiO_2	57.2	47.0	53.0	87.4	10.7	89.3	87.9	24.8	75.2	96.4	100

[a] 2-甲氧基苯酚。
[b] 1,2-二甲氧基苯。
[c] 3-甲氧基苯酚。
[d] 1,2-二甲氧基苯。
[e] 4-甲氧基苯酚。
[f] 1,4-二甲氧基苯。
引自 R. Bal, B. B. Tope, S. Sivasanker, *J. Mol. Catal. A*, **181**, 161 (2002), p. 163, Table 1。

F. 碳酸二甲酯和二羟基苯烷基化

Fu等研究了氧化铝和负载碱金属化合物氧化铝上邻苯二酚和碳酸二甲酯(DMC)的烷基化反应。[23~26]对邻苯二酚来说,碳酸二甲酯比甲醇的甲基化效率更高。在氧化铝上,主要产物是2-甲氧基苯酚,选择性为70%,3-甲氧基苯酚选择性为20%。原料中加入CO_2,反应活性大大降低,表明碱性位参与了甲基化反应。

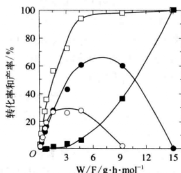


图5.7.4 KNO_3/Al_2O_3上邻苯二酚和碳酸二甲酯反应中接触时间(W/F)对产物产率的影响

邻苯二酚转化率(□),2-甲氧基苯酚产率(●),邻苯二酚碳酸酯产率(○),邻二甲氧基苯产率(■)

反应条件:583 K,邻苯二酚=10 kPa,邻苯二酚/碳酸二甲酯=1/4。

引自 Y. Fu, T. Baba, Y. Ono, *Appl. Catal. A*, **176**, 201 (1999), p. 203, Fig. 2。

氧化铝上负载碱金属化合物大大提高了反应活性,也使烷基化反应选择性发生了变化。图5.7.4表示的是经673 K焙烧的负载KNO_3的氧化铝上邻苯二酚转化率和产物产率变化情况。可以很清楚地看到2-甲氧基苯酚和邻苯二酚碳酸酯是中间产物,它们进一步甲基化得到邻二甲氧基苯(见图5.7.5)。在负载碱金属氧化物的氧化铝上不形成*C*-甲基化产物。

图5.7.5中四步反应的相对速度取决于催化剂、DMC/邻苯二酚比例和反应条件。583 K下邻苯二酚转化率为100%时,$LiOH/Al_2O_3$的2-甲氧基苯酚选择性最高(84%)。在$CsOH/Al_2O_3$上583 K时邻苯二酚转化率为88%,邻苯二酚碳酸酯选择性为50%。KNO_3/Al_2O_3的活性比Al_2O_3负载碱金属氢氧化物高得多,同样的温度下很容易得到邻二甲氧基苯(见图5.7.4)。

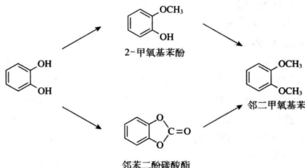


图5.7.5 邻苯二酚和碳酸二甲酯反应历程

在523~623 K,研究了$MgO-Al_2O_3$(焙烧水滑石)上邻苯二酚和DMC的甲基化反应。[27]2-甲氧基苯酚和邻二甲氧基苯是主要的反应产物,还有少量的邻苯二酚碳酸酯和*C*-烷基化产物。573 K时总的*O*-烷基化选择性为96.1%,其中2-甲氧基苯酚选择性为84%。MgO的活性低于混合氧化物,而Al_2O_3则给出较多的*C*-烷基化产物。

Vijayaraj和Gopinath研究了三种二羟基苯异构体与DMC的烷基化反应。[28]添加

K^+(5 *wt*%)的 MgO 得到的结果最佳。邻苯二酚与 DMC 在 583 K 反应时,K^+/MgO 上邻苯二酚转化率为 100%,活性稳定。当 DMC/邻苯二酚比为 2 和 4 时,2-甲氧基苯酚和邻二甲氧基苯的产率分别为 70%和 97%。583 K 时对苯二酚和 DMC(对苯二酚/DMC=2)的反应中,对苯二酚转化率为 83%,4-甲氧基苯酚选择性高达 94%。增加 DMC/对苯二酚比例,转化率增至 100%,4-甲氧基苯酚选择性降至 70%,1,4-二甲基苯的选择性达到 30%。583 K 时间苯二酚和 DMC(DMC/间苯二酚=2)反应中,间苯二酚转化率达 82%,3-甲氧基苯酚和 1,3-二甲氧基苯选择性分别为 83%和 11%。

G. 2-萘酚和甲醇的 *O*-甲基化

研究了负载碱金属的氧化硅和负载 Cs 的 MCM-41 上 2-萘酚的气相 *O*-甲基化反应。[29] SiO_2 和 MCM-41 的 *C*-甲基化反应活性均很低。引入碱金属离子大大增加了 2-萘酚转化率,反应主要产物为 2-甲氧基萘。催化剂的活性次序为 Cs>K>Na>Li。以负载 Cs 的氧化硅(白炭黑)和 MCM-41 为催化剂时,2-萘酚转化率很高(~99%),2-甲氧基的选择性也很高(~95%)。

5.7.2 烷基芳烃的侧链烷基化

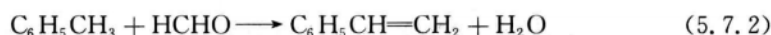
在酸性催化剂上,烷基芳烃与烯烃或醇类的烷基化反应发生在芳环上,而在碱性催化剂上烷基化反应发生在烷基上。

A. 甲苯和甲醇的烷基化

Sidorenko 等报道 678 K 和 728 K 时碱金属交换沸石上甲苯和甲醇的烷基化反应产生二甲苯、苯乙烯和乙苯混合物。特别是 KX 和 RbX 上,主要得到苯乙烯和乙苯。[30] Yashima 等对此反应研究得更为仔细。[31] 在 LiX 或 LiY 沸石上,二甲苯是唯一的产物,而在 Na^+,K^+,Rb^+ 和 Cs^+ 交换沸石上,则选择性地生成苯乙烯和乙苯。X 沸石的侧链烷基化反应活性比相应的 Y 沸石高,而且还与碱金属阳离子大小有关,即 $Na^+ < K^+ < Rb^+$,Cs^+。在甲苯和甲醛的烷基化反应中也发现有类似的倾向。添加氯化氢,可促进环上烷基化反应,抑制侧链烷基化反应。另外,原料中添加苯胺,可抑制 LiY 上生成二甲苯,促进 KX 和 RbY 上的侧链烷基化。根据上述实验结果,Yashima 等强调了碱性位在沸石侧链烷基化反应中的重要性。从吸附的甲酚红和百里酚酞指示剂变色能证实 KX 和 KY 具有碱性。他们提出了一种反应机理,即在第一阶段甲醇先转变成甲醛,然后发生甲苯和甲醛的醛醇缩合反应生成苯乙烯。乙苯则由苯乙烯加氢和甲苯甲醇直接加氢缩合形成。



$$CH_3OH \longrightarrow HCHO + H_2 \qquad (5.7.1)$$



$$C_6H_5CH_3 + HCHO \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2O \qquad (5.7.2)$$



$$C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_3 \qquad (5.7.3)$$



$$C_6H_5CH_3 + CH_3OH \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_3 + H_2O \qquad (5.7.4)$$

实际上,在甲苯侧链烷基化中甲醛是优于甲醇的烷基化试剂,苯乙烯是反应的主要产

物。在(5.7.2)和(5.7.4)二步反应中,苄基阴离子 $C_6H_5CH_2^-$ 是可能的中间体。因此碱性位应当参与了甲醇脱氢(5.7.1)和甲苯活化(5.7.2)和(5.7.4)。

在离子交换溶液中添加某些无机化合物如磷酸或硼酸可改进侧链烷基化反应选择性。[32]硼酸盐促进的 CsX 沸石是最好的催化剂,以甲醇为基础的苯乙烯+乙苯选择性可达到>50%。CsX 的高选择性被认为与一个甲苯分子在拥挤的 X 沸石超笼内吸附在两个或两个以上大阳离子之间有关,因其导致:① 分子的静电位高于常态; ② 只有甲基暴露给烷基化反应; ③ 阳离子与芳烃分子之间的相互作用增强,使甲基的质子酸性增加,从而更易受攻击。还有一种说法是超笼中加入硼酸盐后导致真正的烷基化试剂甲醛的分解速率降低。Wieland 等也证实了 CsX 添加硼的积极作用,他们认为加硼的主要作用是降低甲醛中间物分解成一氧化碳的速度,加硼使一部分强碱性位中毒,但并不影响烷基化反应活性位。[33]他们还发现 CsL 是甲苯侧链烷基化反应的优良催化剂。[34]在 760 K 时 CsL 的产率与 683 K 时硼助催化的 CsY 相同,但前者不会产生大量 CO,生成的甲醛大部分能回收。

Itoh 等通过量子化学计算指出,虽然对侧链烷基化反应来说碱性位必不可少,但特殊构型的酸性位和碱性位能促进该类反应。[35]实际上,在对二甲苯的侧链烷基化反应中含少量 Li^+ 离子的 RbX 的活性优于 RbX。[36,37] Li,Rb-X 具有略强于 RbX 的酸性位。引入 Li^+ 离子抑制了甲醛中间物的分解。[37]

其他的一些提高侧链烷基化反应催化活性的手段也有报道。有氢存在时,将 Cu 或 Ag 沉积在 CsX 或硼促进的 CsX 上可提高活性,但产物只有乙苯。这些金属被认为促进了甲醇脱氢制甲醛的反应。[38]将碱金属氢氧化物代替金属盐进行离子交换能增加侧链烷基化选择性。[39]含过量碱金属氢氧化物的 KX 或 CsX 具有高的乙苯选择性。采用双组分沸石催化剂如 KX-KZSM-5 能提高产生苯乙烯的活性和选择性。[40]

各种谱学手段被用于研究与甲苯侧链烷基化相关的甲苯、甲醇、甲醛以及甲苯和甲醇/甲醛混合物的吸附和转化。Unland 用红外光谱研究了 673 K 时甲苯的吸附[41],观察到在 NaX 上出现了甲氧基、碳酸根离子和多种甲酸根离子,在 KX,RbX 和 CsX 上出现了甲酸根离子。King 和 Garces 观察了甲苯和甲醇在 673 K 反应过程中的红外光谱[42],发现在 CsX,RbX 和 KX 表面上形成了单齿和双齿甲酸盐,而在 LiX 和 NaX 上不形成甲酸盐。单齿甲酸盐被认为是侧链烷基化的中间体。Palomares 等展示了甲苯和甲醇混合物的红外光谱和程序升温脱附图,指出在 NaX 上主要吸附物种是甲醇,而在 CsX 和 RbX 上主要是甲苯。[43]

Seficik 根据 ^{13}C NMR 结果指出 NaX 上甲苯表现为自由转动分子,而在 CsX 上它的转动受到限制。[44] Hunger 等用 ^{133}Cs MAS NMR 测出甲苯与 CsY 中的 Cs^+ 离子之间存在强相互作用,但 ^{13}C MAS NMR 谱上无 CsY 吸附的甲苯上甲基极化的证据。[45] ^{13}C MAS NMR 谱显示有 CsY 存在时,在 673 K 加热甲醇会产生 CO,表明形成了甲醛中间体。

B. 甲基吡啶和甲醇的烷基化

在碱金属阳离子交换 X 和 Y 沸石上甲基吡啶和甲醇的烷基化反应主要生成侧链烷基化产物乙基吡啶和乙烯基吡啶。723 K 的 CsY 上乙基吡啶产率最高,而 698 K 的 CsX 上乙烯基吡啶产率最高。[46]

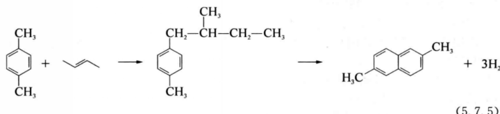
在碱金属离子交换 ZSM-5 上甲基吡啶和甲醛的侧链烷基化反应选择性很高。[47~49] 573 K 时在 K-ZSM-5 上，当转化率为 80.4%和 94.8%时，2-乙烯基吡啶和 4-乙烯基吡啶选择性为 95.6%和 80.5%。[47,48] 573 K 时在 K-ZSM-5 上，2,6-二甲基吡啶和甲醇反应转化率为 73.4%，产物中 2-甲基-6-乙烯基吡啶和 2,6-二乙烯基吡啶分别为 54.8% 和 45.2%。

C. 烷基芳烃和烯烃的侧链烷基化

在温和条件下，固体强碱催化剂如 NaN_3/沸石[50]、$Na/NaOH/Al_2O_3$[51]（见 3.9 节）和 Cs/碳[52]能催化烷基芳烃和烯烃如乙烯和丙烯的侧链烷基化。在 CaO 载体负载 K 或 Na 催化剂上丁二烯能加成到烷基芳烃上。[53]例如在约 380 K 时，丁二烯与甲苯和邻二甲苯依次生成 5-苯基-2-戊烯和 5-(邻甲苯基)-2-戊烯，后者是 2,6-二甲基萘的前驱体。

413 K 时以 K/CaO 或 Na/K_2CO_3 为催化剂的丁二烯和邻二甲苯的反应已被工业化。[54]在邻二甲苯转化率为 30%时，以丁二烯为基准的反应选择性为 65%，以邻二甲苯为基准的反应选择性约为 93%。

由对二甲苯和 2-丁烯合成 2,6-二甲基萘的路线已有报道。[55,56]

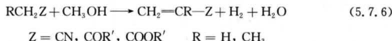


(5.7.5)

对二甲苯和 2-丁烯烷基化的催化剂由焙烧的水滑石负载钠或钾制成，制备催化剂的方法是将焙烧的水滑石在液氨中浸渍碱金属，反应在 453 K 的间歇式反应釜中进行。以含 5 *wt*%钠的焙烧的水滑石为催化剂时，以二甲苯计的转化率为 32%，2-甲基-1-(对甲基苯)丁烷最高选择性为 81%；以丁烯计的转化率为 91%，最高选择性为 69%。

5.7.3 由活化的亚甲基化合物和甲醇合成 α,β-不饱和化合物

高温下在金属氧化物上甲醇和含活化的 C—H 键化合物反应可合成 α,β-不饱和化合物。



$$RCH_2Z + CH_3OH \longrightarrow CH_2{=}CR{-}Z + H_2 + H_2O \qquad (5.7.6)$$

$$Z = CN,\ COR',\ COOR' \qquad R = H,\ CH_3$$

Ueda 和他的同事们详细研究了这类 C—C 键形成反应[57~61]，所用的催化剂是金属离子如 Cr 和 Mn 改性的 MgO。表 5.7.3 列举了乙腈和甲醇的反应结果。[60]反应是在流动反应器中进行的，甲醇/乙腈摩尔比为 10，乙腈压力为 1.3 kPa，温度为 623 K。MgO 活性很低，负载 Cr 或 Mn 离子(3 *wt*%)后活性增加，主要反应产物是丙烯腈，含有少量丙腈和甲基丙烯腈。丙腈是丙烯腈的加氢产物。负载 Ni(1 *wt*%)和 Mn(2 *wt*%)会加强丙烯腈

加氢制丙腈的反应。在乙腈转化率为12%时，主要产物为丙腈(选择性88.5%)，其他产物为丙烯腈(6.7%)和甲基丙烯腈(0.4%)。

表5.7.3 在金属离子改性的MgO上乙腈和甲醇的甲基化反应结果[a]

催化剂[b]	转化率/%	选择性/%		
		AN	PN	MAN
MgO	0.1	痕量	痕量	—
Al-MgO	2.5	痕量	痕量	—
Fe-MgO	11.2	73.2	11.6	痕量
Cr-MgO	9.6	94.2	5.4	痕量
Mn-MgO	9.1	96.4	2.7	0.9
Ni-MgO	5.5	2.8	33.5	痕量
Cu-MgO	2.2	91.0	9.0	—

[a] 623 K，乙腈压力为1.3 kPa，甲醇/乙腈=10。
[b] 金属离子负载量：3 *wt*%。
AN：丙烯腈，PN：丙腈，MAN：甲基丙烯腈。
引自 H. Kurokawa, T. Kato, W. Ueda, Y. Morikawa, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Catal.*, **126**, 199 (1990), p. 201, Table 1。

丙腈和甲醇反应生成甲基丙烯腈，异丁腈和丁烯腈是反应副产物。[60]异丁腈是甲基丙烯腈加氢产物，丁烯腈是甲基丙烯腈异构化产物。在负载Mn的MgO上，丙腈转化率为31.5%，甲基丙烯腈选择性为97%。

表5.7.4 623 K时Cr-MgO和Fe-MgO上底物pK_a值和甲基化反应速率

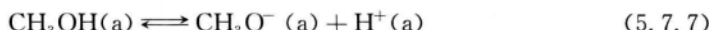
反应物	pK_a	反应速率/μmol·min^{-1}·g-cat^{-1}	
		3 *wt*% Cr/MgO	3 *wt*% Fe/MgO
$CH_3COC_6H_5$	19	8.2	34.9
CH_3COCH_3	20	11.9	11.6
CH_3CN	25	3.8	4.5
CH_3CH_2CN	>25	1.9	1.6
$CH_3CH_2COCH_3$	>25	0.1	—
$CH_3C_6H_5$	37	痕量	痕量

引自 H. Kurokawa, T. Kato, T. Kuwabara, W. Ueda, Y. Morikawa, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Catal.*, **126**, 208 (1990), p. 210, Table 1。

由丙酸甲酯可制备甲基丙烯酸甲酯。[59] 673 K 时在 Mn 负载 MgO 上，丙酸甲酯转化率为 16.7%，甲基丙烯酸甲酯选择性为 65%，反应副产物有甲基异丁基酮、二乙酮和乙基异丙烯基酮。

丙酮和甲醇可生成甲基乙烯基酮。[57] 在 Fe/MgO 上丙酮转化率为 12%，甲基乙烯基酮选择性为 55%，反应副产物有甲基乙基酮、异丙醇和 C_5-酮类。

C—C 键的形成速率与被抽取质子的 C—H 键酸性有关。表 5.7.4 列出了 623 K 时 Cr/MgO 和 Fe/MgO 上六种底物形成 α,β-不饱和化合物的速率与它们的 pK_a 值之间的关系。[61] 由此看出 C—H 键的断裂与决定反应速率的步骤有关。在丙腈的例子中，当 CH_3OH 被 CD_3OH 代替时出现了动力学同位素效应。[61] 这些结果说明底物和甲醇两者的 C—H 键断裂对反应很重要。Kurokawa 等提出了一种与甲苯和甲醇侧链烷基化相类似的反应机理。[61]



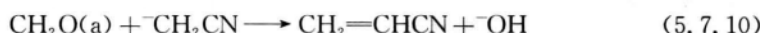
$$CH_3OH(a) \rightleftharpoons CH_3O^-(a) + H^+(a) \qquad (5.7.7)$$



$$CH_3CN(a) \rightleftharpoons {}^-CH_2CN + H^+(a) \qquad (5.7.8)$$



$$CH_3O^-(a) \rightleftharpoons CH_2O(a) + H^-(a) \qquad (5.7.9)$$



$$CH_2O(a) + {}^-CH_2CN \longrightarrow CH_2{=}CHCN + {}^-OH \qquad (5.7.10)$$



$$H^+(a) + H^-(a) \rightleftharpoons H_2 \qquad (5.7.11)$$

甲醇在表面上先脱氢成甲醛，然后被吸附的甲醛与底物发生醛醇缩合反应。底物的 C—H 键断裂发生在碱性位上，形成阴离子中间体($^-CH_2CN$)。碱性位和 Lewis 酸性位(金属离子)参与了甲醇脱氢成吸附态甲醛。阴离子中间体和吸附甲醛反应生成 α,β-不饱和反应产物。

在负载碱金属阳离子的 MgO 上乙腈与甲醇的反应也有报道。[62] 在碱金属中负载 Na^+ 的 MgO 效果最好，这时主要的产物是丙腈，而丙烯腈的产率很低。当原料中加入氧后，丙烯腈变为主要产物，在 673 K 时 K^+/MgO 上丙烯腈的产率为 28.3%。

在碱性沸石上通过乙腈与甲醇的烷基化反应也能得到丙腈和丙烯腈。[63] 在负载 CsOH 的 CsNaX 沸石上，623 K 和 CH_3OH/乙腈比为 10 时，丙腈和丙烯腈的产率分别为 7.9%和 2.1%。

Na^+ 促进的活性炭或碳纤维对乙腈和甲醇的反应活性很高。[64,65] 活性与离子交换所用的钠化合物和催化剂钠含量有关。在负载钠的碳纤维上，活性随时间下降，但用硫处理活性碳纤维可使交换上去的钠稳定，使催化剂不容易失活。在 753 K 和甲醇/乙腈比为 10 时，乙腈转化率为 60%，丙腈选择性约为 90%，主要的副产物为 2-甲基丙腈。降低乙腈转化率，可提高丙腈选择性。

5.7.4 醇缩合(Guerbet 反应)

醇类缩合反应用于增加醇类的碳原子数，它被称为 Guerbet 反应。在此反应中伯醇或仲醇与自身或另一种醇反应产生一种高级醇。

Ueda 等报道甲醇与其他的具有甲基或亚甲基的醇在 β 位上发生缩合反应。[66,67]



$$RCH_2CH_2OH + CH_3OH \longrightarrow RCH(CH_3)CH_2OH + H_2O \qquad (5.7.12)$$

MgO 对此反应活性最高，形成的高级醇的选择性也很高（>80%），见表 5.7.5。在 653 K，反应原料 N_2 ∶ 乙醇 ∶ 甲醇＝10 ∶ 0.15 ∶ 3 时，乙醇转化率为 50%。反应产物含丙醇(35.7%)、异丁醇(40.3%)、乙醛(8.0%)、丙醛(2.6%)和丁醛(3.9%)。在甲醇与丙醇、丁醇和异丁醇反应中，主要产物为异丁醇、2-甲基丁醇和 2,2-二甲基丁醇，它们的转化率依次为 48.3%，60.2%和 50.2%，选择性为 82.5%，78.5%和 86.0%。作者提出了一种反应机理，即醇先脱氢变成醛，然后醛之间发生交叉醛醇缩合，接着由甲醇迅速氢转移至缩合产物。

表 5.7.5 653 K 时 MgO 上醇类与甲醇缩合

反应物 ($C_nH_{2n+1}OH$) n=	$C_nH_{2n+1}OH$ 的转化率 /%	选择性[a] /%				
		$C_{n-1}H_{2n-1}$ CHO	$C_{n+1}H_{2n+3}$ OH	C_nH_{2n+1} CHO	$C_{n+2}H_{2n+3}$ OH	$C_{n+1}H_{2n+3}$ CHO
2 乙醇	50.3	8.0	35.7	2.6	40.3	3.9
3 1-丙醇	48.3	6.7	82.5	7.3	—	—
4 1-丁醇	60.2	6.1	78.5	8.2	—	—
5 1-戊醇	50.2	2.5	86.0	3.1	—	—

[a] 缩合产物为 2-甲基型。
引自 W. Ueda, T. Ohshida, T. kuwabara, Y. Morikawa, *Catal. Lett.*, **12**, 97 (1992), p. 99, Table 1。

负载 Na_2CO_3 的 NaX 沸石对甲醇与伯醇的反应也有活性，但 NaX 本身无活性，说明反应需要强碱。[68]

MgO-Al_2O_3混合氧化物(焙烧水滑石)对甲醇与丙醇反应无活性。然而由水滑石材料制备的 CuO-MgO-Al_2O_3混合氧化物对缩合反应有活性。[69] 573 K 时丙醇转化率为 100%，异丁醇选择性为 79.3%。此例中铜起的可能是加氢/脱氢催化作用。丙醛和甲醛之间的醛醇缩合反应在催化剂的碱性位上进行。

Yang 和 Meng 报道了浸渍 Rb^+ 的 LiX 和 NaX 对乙醇制丁醇的反应有活性。[70] LiX 和 NaX 上不生成丁醇。693 K 时在 Rb^+/LiX 上丁醇选择性约为 40%。反应原料中加入丁烯醛，1-丁醇的产率降至零。由此作者得出结论，乙醛缩合产物丁烯醛不可能是产生丁醇的中间物。他们提出了一个反应机理，即一个乙醇分子 β 位的 C—H 键被活化后，与另一个乙醇分子缩合，并失去一个水分子。

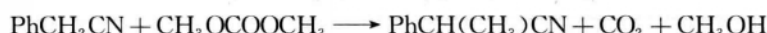
Ndou 和 Coville 在各种金属氧化物上进行乙醇反应[71]，其中只有 MgO 对生成丁醇的反应有活性。723 K 时乙醇转化率为 56%，丁醇选择性为 33%。根据反应原料中加入乙醛和丁烯醛后的结果，他们也否认了醛醇缩合途径，而支持 Yang 和 Meng 提出的机理。这两位作者还报道了 MgO 上丙醇的反应结果。[72] 主要产物是 2-甲基戊醇和丙醛。723 K 时转化率为 30%，2-甲基戊醇选择性约为 50%。此例中作者提出了丙醛的醛醇缩合机理。

非化学计量的羟基磷灰石被报道对乙醇制丁醇有活性。[73] 573 K 时在 Ca/P＝1.61 的

羟基磷灰石上，乙醇转化率为14.7%，丁醇选择性为76.3%。反应副产物中C_6-醇最突出（选择性为8.6%）。673 K时乙醇转化率增至57.4%，丁醇、C_6-醇和C_{10}-醇选择性分别为44.8%、13.7%和4.1%。温度升高至763 K时，乙醇转化成RON为99的汽油，主要含C_6至C_{10}的烃类和含氧化物。[74]Guerbert反应、Lebedev反应、支链醇类的脱水和脱氢反应等参与了合成汽油的过程。

5.7.5 腈烷基化(*C*-烷基化)

在乙腈烷基化方面，Tundo和同事们发现以碳酸二甲酯(DMC)为烷基化试剂时芳基乙腈的α-单甲基化反应能选择性地进行。[75,76]



$$PhCH_2CN + CH_3OCOOCH_3 \longrightarrow PhCH(CH_3)CN + CO_2 + CH_3OH \quad (5.7.13)$$

在453 K气液相转移条件下，将4∶1摩尔比的DMC和苯基乙腈(PAN)或*p*-异丁基苯基乙腈混合物通过装100 g催化剂的床层，转化率>95%，2-苯基丙腈选择性为90%。催化剂是Al_2O_3负载5% PEG 6000和5% K_2CO_3。反应也能与K_2CO_3在高压釜中进行。[75]根据动力学研究结果，Tundo等提出了一个以甲氧羰基化为第一步的反应机理。[76]

Fu和Ono研究了碱金属阳离子交换八面沸石上苯基乙腈(PAN)与甲醇和DMC的气相甲基化反应。[77]在甲醇的烷基化反应中，X型沸石的初始活性次序为CsX>RbX>KX>NaX>LiX。CsX的活性高于CsY。该次序与碱强度次序相一致。由此说明八面沸石的碱性位促进了甲基化反应。一直到633 K CsX的活性是稳定的，高于648 K时活性随时间而下降。623 K时2-苯基丙腈产率为27%。以DMC进行烷基化，PAN转化率要比甲醇烷基化高得多。DMC烷基化时，强碱性沸石如CsY和CsX的活性随时间下降。NaY的活性比较稳定，有可能是因为产物之一CO_2吸附较弱的原因。533 K时NaY上2-苯基丙腈的产率达到72%。

PAN与DMC的选择性单甲基化，可以用3-丙氨基功能化的MCM-41为催化剂，在高压釜中进行。[78]该催化剂比碱金属离子交换的MCM-41活性高。453 K下反应10 h PAN转化率达到98.4%，2-苯基丙腈选择性达到92%。

负载Ru和Pd的水滑石对腈类与伯醇α-烷基化反应效果很好。[79]负载Ru的水滑石活性很高，水滑石或$RuCl_3$单独存在时烷基化反应几乎不发生。碱性位和Ru物种的协同作用是负载Ru的水滑石活性的来源(见6.6.2节)。负载Ru的水滑石催化剂对羰基化合物烷基化反应也有活性，如乙酰苯和苯甲醇反应生成1,3-二苯基-1-丙酮。

5.7.6 *N*-烷基化反应

A. 苯胺与甲醇烷基化

许多作者研究过苯胺与甲醇气相烷基化反应。通常酸性催化剂主要生成*C*-烷基化产物，而碱性催化剂主要生成*N*-烷基化产物。

Evans和Bourns报道了氧化铝上苯胺与甲醇或二甲醚的反应。[80]两种情况下反应主要产物均是*N*,*N*-二甲苯胺。560 K下当甲醇和苯胺摩尔比为10时，*N*,*N*-二甲苯胺产

率达到95.5%，剩余的产物为 N-甲苯胺。548～573 K 下当二甲醚和苯胺摩尔比为 5 时，N,N-二甲苯胺产率达 99%。Ko 等研究了 $\gamma-Al_2O_3$ 上苯胺与甲醇的烷基化反应。[81]在 573～698 K 温度范围内，N-甲基化是主要的反应，选择性达到 98%以上。N-甲苯胺比苯胺反应快。623 K 下当苯胺转化率为 34.5% 时，N-甲苯胺和 N,N-二甲苯胺选择性分别为 64.2%和 35.7%。FT-IR 研究发现苯胺和甲醇都是非解离吸附在 $\gamma-Al_2O_3$ 的 Lewis 酸碱双重位上。

Chen 等研究了 ZSM-5 沸石上的烷基化反应。[82] N-烷基化和 C-烷基化的比例取决于沸石的酸碱性。在 HZSM-5，NaZSM-5 和 CsZSM-5 上，623 K 时它们的比例分别为 3.06，3.21 和 9.53。Su 和 Barthomeuf 研究了 673 K 时碱金属离子交换的八面沸石上的烷基化反应。[83]沸石碱性越强(K，Rb，Cs 交换 X 和 Y 沸石)越有利于生成 N-烷基化产物，酸性越强(Li，Na)越有利于生成 C-烷基化产物(p-和 o-甲苯胺，2，4-和 2，6-二甲苯胺、N,N-二甲基-p-甲苯胺)。沸石碱性越强，老化越严重，可能是由于阴离子聚合使活性位中毒的缘故。

Ivanova 等用 ^{13}C NMR 研究了负载 CsOH 的 HY 和 CsHY 上的烷基化。在 HY 上甲氧基是 N-烷基化的中间体。[84]两种催化剂上，N-甲苯胺都是主要产物。负载 CsOH 的 CsNaY 选择性较高，甲醛有可能是反应中间体。提出的 N-甲基化反应历程如下：



$$CH_3OH \longrightarrow HCHO + H_2 \quad (5.7.14)$$



$$HCHO + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5N{=}CH_2 + H_2O \quad (5.7.15)$$



$$C_6H_5N{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow C_6H_5NHCH_3 \quad (5.7.16)$$

673 K 时 CsOH/CsNaY 上苯胺转化率为 99%，N-甲苯胺选择性为 98.7%。[85]

MgO-Al_2O_3混合氧化物(焙烧水滑石)上苯胺与甲醇的烷基化反应很特殊，N-甲苯胺是唯一的产物。[86]当混合氧化物的 Mg/Al=4，甲醇/苯胺比为 7，得到的结果最好。678 K时苯胺转化率为 68%，不出现二甲基产物是因为 N-甲苯胺的 N 原子有空间位阻。甲醇也不发生气化。

各种磷酸镁也被用做苯胺与甲醇烷基化催化剂。[87]这些催化剂只生成 N-甲苯胺和 N,N-二甲苯胺。623 K 时在焦磷酸镁上反应转化率约为 45%，N-甲苯胺选择性约为 68%。

B. 苯胺与碳酸烷基酯的 N-烷基化

Tundo 等报道采用气液相转移催化剂和连续流动反应工艺苯胺能选择性地被碳酸二甲酯单-N-烷基化。[88]



$$C_6H_5NH_2 + CH_3OCOOCH_3 \longrightarrow C_6H_5NHCH_3 + CH_3OH + CO_2 \quad (5.7.17)$$

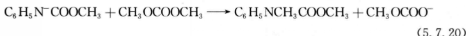
所用的催化剂是涂 5 wt% PEG 6000 的 K_2CO_3 或 α-氧化铝涂 5 wt% K_2CO_3 和 5 wt% PEG 6000。453 K 时产物中各组分的产率为 $C_6H_5NHCH_3$ 40.8%，$C_6H_5N(CH_3)_2$ 1.6%和 $C_6H_5NCH_3COOCH_3$ 3.3%。作者们提出了下面的有甲氧基羰基化中间体参与的反应机理。



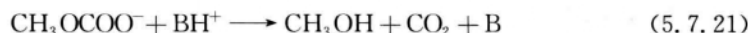
$$C_6H_5NH_2 + CH_3OCOOCH_3 \rightleftharpoons C_6H_5NHCOOCH_3 + CH_3OH \quad (5.7.18)$$



$$C_6H_5NHCOOCH_3 + B \longrightarrow C_6H_5N^- COOCH_3 + BH^+ \quad (5.7.19)$$



$$C_6H_5N^-COOCH_3 + CH_3OCOOCH_3 \longrightarrow C_6H_5NCH_3COOCH_3 + CH_3OCOO^- \quad (5.7.20)$$



$$CH_3OCOO^- + BH^+ \longrightarrow CH_3OH + CO_2 + B \quad (5.7.21)$$



$$C_6H_5NCH_3COOCH_3 + CH_3OH \rightleftharpoons C_6H_5NHCH_3 + CH_3OCOOCH_3 \quad (5.7.22)$$

Fu 和 Ono 发现在碱金属阳离子交换八面沸石上苯胺与 DMC 的 N-烷基化反应能在气相中选择性地进行。[89] DMC 的甲基化反应温度比甲醇低得多。反应产物中 N-甲苯胺和 N,N-二甲苯胺的比例取决于所用的催化剂和反应条件。图 5.7.6 是 453 K 时 KY 上 DMC/苯胺比为 1.25 时苯胺转化率和两种产物产率与接触时间 W/F 的关系，W 和 F 分别是催化剂重量和总流量(苯胺+DMC+N_2)，在所用反应条件下，N-甲苯胺的选择性很高。当 $W/F=2.08\ g \cdot h \cdot mol^{-1}$ 时，苯胺转化率达 99.6%，N-甲苯胺选择性达 93.5%。在 513 K，$W/F=5.92$，DMC/苯胺比为 2.5 时，NaX 上苯胺转化率达 100%，N,N-二甲苯胺选择性达 96%，对生成 N-甲苯胺来说，K-EMT 的选择性和 KY 相同。[90]

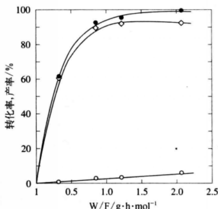


图 5.7.6 KY 上碳酸二甲酯与苯胺甲基化反应中苯胺转化率和 N-甲苯胺选择性与接触时间的关系

(●)苯胺转化率，(◇)N-甲苯胺产率，(○)N,N-二甲苯胺产率

引自 Z. Fu, Y. Ono, Catal. Lett., 22, 277(1993), p. 280, Fig. 1。

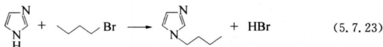
在 393～423 K，有 NaY 存在时，p-硝基、p-氰基和 o-甲氧基苯胺与 DMC 的单-N-烷基化反应在液相中都能顺利进行。[91] 反应转化率达到 72%～93%，N-甲苯胺选择性达到 92%～98%。在 NaY 上，功能化的苯胺类化合物如氨基苯酚、氨基苯甲醇、氨基苯甲酸和氨基苯甲酰胺能高选择性地和 DMC 进行烷基化反应。[92] 反应只生成 N-甲苯胺，并不同时发生 O-甲基化或 N/O-甲氧基羰基化反应。除了 DMC 以外，有 NaY 存在时其他的二烷基碳酸酯(ROCOOR)对苯胺的选择性单-N-烷基化反应也是有效的。例如苯胺和二烷基碳酸酯如 R=乙基、苯基和烯丙基的单-N-烷基化产物的产率为 84%～94%。p-Cl-和 p-NO_2-苯胺也能单-N-甲基化。

C. 胺与烷基卤的 N-烷基化

以负载 K^+ 的 Al_2O_3 为催化剂，烷基卤如苄基溴和己基溴与胺类的 N-烷基化反应能在乙腈中选择性地进行。[93] 催化剂的制备方法如下：将 26 g KNO_3 和 74 g Al_2O_3 在研钵中捣碎，然后加水，水能被 Al_2O_3 吸收。研磨以后在 383 K 干燥 1 h，再在 873 K 活化 3 h。例如，在 303 K 哌啶与苄基溴和己基溴进行烷基化反应 4 h，得到的 N-烷基化产物产率分别达 85%和 90%。

在碱金属阳离子交换的碳存在时，咪唑与烷基卤的烷基化反应选择性地生成1-烷基咪唑。[94,95]活性取决于交换的阳离子，活性次序为 $Na^+ < K^+ < Cs^+$。所有情况下，只能发生 N-烷基化反应。反应转化率随烷基卤而变化，次序为1-溴丁烷>2-溴丁烷≫1-溴己烷。

在咪唑与溴丁烷反应中，333 K时1-丁基咪唑产率为70%～75%。产物HBr有可能吸附在碱性位上，使催化活性下降，因此高转化率时反应速率大大降低。



(5.7.23)

超声波能使反应加速，在313 K反应12 min，转化率达到90%，选择性达到100%，而不进行超声时转化率只有53.4%。

Cs^+离子交换的碳对咪唑与2-丙基溴的 N-烷基化也有活性。[96] 333 K时反应60 min，咪唑转化率为33%。微波辐照下反应速率大大增加。微波功率为300 W时，3 min内反应转化率增至83%，选择性>99%。在负载碱的碳上，咪唑与长链烷基溴（如 $C_nH_{2n+1}Br$，$n=9, 10, 12$）的烷基化也能进行。[97]微波辐照大大促进该类反应。[97]

D. 苄胺与碳酸二甲酯 N-烷基化

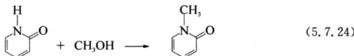
在碱金属阳离子交换Y沸石存在时，苄胺能被碳酸二甲酯DMC或 $CH_3OCO(CH_2)_2O(CH_2)_2OCOCH_3$ N-烷基化。[98]虽然 N-烷基化反应选择性很高，反应产物中 N-甲苄胺和 N,N-二甲苄胺的比例取决于苯胺转化率。363 K时在NaY上反应22 h，DMC烷基化反应中苄胺转化率为67%，N-甲苄胺和 N,N-二甲苄胺产率分别为42%和20%。

E. 杂环化合物与醇类的 N-烷基化

咪唑与甲醇的 N-烷基化能在气相中进行。$MgO-Al_2O_3$混合氧化物（焙烧水滑石，$Al/Mg=2$）是咪唑与甲醇和乙醇烷基化的有效催化剂。[99,100] 613 K时该混合氧化物上咪唑转化率达93.0%，1-甲基咪唑选择性达97.4%。[100]作者提出甲醇和咪唑分别在酸性位和碱性位上被活化。[99,100]

以酸性沸石为催化剂时，咪唑和吡咪与醇类的选择性 N-烷基化也能在气相中进行。[101～103]例如，在HY上甲醇与咪唑（553 K）和吡咪（573 K）反应中，1-甲基咪唑和1-甲基吡咪的产率均为100%。

Al_2O_3上吡啶-2-酮与甲醇的气相反应，选择性地生成1-甲基吡啶-2-酮。[104]例如，573 K时2-吡啶酮转化率达100%，1-甲基吡啶-2-酮选择性达99%。



(5.7.24)

5.7.7　硫醇与碳酸二甲酯 S-甲基化（S-烷基化）

有NaY存在时，碳酸二甲酯与 o-和 p-巯基苯酚和 o-和 p-巯基苯甲酸反应，选择性

地生成 S-甲基化产物。[105]例如,423 K 时碳酸二甲酯与 o-巯基苯酚反应 13 h,产物 2-羟基苯硫基甲烷的产率达 94%,剩余的产物为二硫化物(6%)。

参考文献

[1] T. Kotanigawa, M. Yamamoto, K. Shimokawa, Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **44**, 1961 (1971).

[2] H. Grabowska, J. Jabłński, W. Miśta, J. Wrzyszcz, *Res. Chem. Intermed.*, **22**, 53 (1996).

[3] T. Kotanigawa, K. Shimokawa, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **47**, 1535 (1974).

[4] F. Nozaki, I. Kimura, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **50**, 614 (1977).

[5] A. R. Gandhe, J. B. Fernandes, *Catal. Commun.*, **5**, 89 (2004).

[6] A. R. Gandhe, J. B. Fernandes, S. Varma, N. M. Gupta, *J. Mol. Catal. A*, **238**, 63 (2005).

[7] K. Tanabe, T. Nishizaki, *Proc. 6th Intern. Congr. Catal.*, 1956, London, 1977, p. 863.

[8] S. Velu, C. S. Swamy, *Appl. Catal. A*, **119**, 241 (1994).

[9] S. Velu, C. S. Swamy, *Appl. Catal. A*, **145**, 141 (1996).

[10] S. Velu, C. S. Swamy, *Appl. Catal. A*, **162**, 81 (1997).

[11] T. Kotanigawa, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **47**, 950 (1974).

[12] Durgakumari, G. Sreekanth, S. Narayanan, *Res. Chem. Intermed.*, **14**, 223 (1990).

[13] S. C. Lee, S. W. Lee, K. S. Kim, T. J. Lee, D. H. Kim, J. C. Kim, *Catal. Today*, **44**, 253 (1998).

[14] R. Bal, S. Sivasanker, *Appl. Catal. A*, **246**, 373 (2003).

[15] P. Tundo, F. Trotta, G. Moragin, F. Ligorati, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1565 (1988).

[16] Z. Fu, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **21**, 43 (1993).

[17] M. D. Romero, G. Ovejero, A. Rodriguez, J. M. Gómez, I. Águeda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 8194 (2004).

[18] G. Wu, X. Wang, B. Chen, J. Lin, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Appl. Catal. A*, **329**, 106 (2007).

[19] S. Velu, C. S. Swamy, *Catal. Lett.*, **40**, 265 (1996).

[20] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodezawa, K. Matsumoto, Y. Kamimura, *J. Catal.*, **184**, 180 (1999).

[21] S. Porchet, S. Su, R. Doepper, A. Renken, *Chem. Eng. Technol.*, **17**, 108 (1994).

[22] R. Bal, B. B. Tope, S. Sivasanker, *J. Mol. Catal. A*, **181**, 161 (2002).

[23] Y. Fu, T. Baba, Y. Ono, *Appl. Catal. A*, **166**, 419 (1998).

[24] Y. Fu, T. Baba, Y. Ono, *Appl. Catal. A*, **166**, 425 (1998).

[25] Y. Fu, T. Baba, Y. Ono, *Appl. Catal. A*, **176**, 201 (1999).

[26] Y. Fu, T. Baba, Y. Ono, *Appl. Catal. A*, **178**, 219 (1999).

[27] T. M. Joythi, T. Raja, M. B. Talawar, B. S. Rao, *Appl. Catal. A*, **211**, 41 (2001).

[28] M. Vijayaraj, C. S. Gopinath, *J. Catal.*, **243**, 376 (2006).

[29] R. Bal, K. Chaudhari, S. Sivasanker, *Catal. Lett.*, **70**, 75 (2000).

[30] Y. N. Sidorenko, P. N. Galich, V. S. Gutyrya, V. G. Il'in, I. E. Neimark, *Dokl. Akad. Nauk SSR*, **173**, 132 (1967).

[31] T. Yashima, K. Sato, T. Hayasaka, N. Hara, *J. Catal.*, **26**, 303 (1972).

[32] M. L. Unland, G. E. Baker, in: *Catalysis in Organic Reactions* (W. R. Moser, ed.) Marcel Dekker, New York, Basel, 1981, p. 51.

[33] W. S. Wieland, R. J. Davis, J. M. Garces, *Catal. Today*, **28**, 443 (1996).

[34] W. S. Wieland, R. J. Davis, J. M. Garces, *J. Catal.*, **173**, 490 (1998).

[35] H. Itoh, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Catal.*, **64**, 284 (1980).

[36] H. Itoh, T. Hattori, K. Suzuki, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Catal.*, **72**, 170 (1981).
[37] H. Itoh, T. Hattori, K. Suzuki, Y. Murakami, *J. Catal.*, **79**, 21 (1983).
[38] C. Lacroix, A. Deluzarche, A. Kiennemann, A. Bayer, *Zeolites*, **4**, 109 (1984).
[39] J. Engelhardt, J. Sznyl, J. Valyon, *J. Catal.*, **107**, 296 (1987).
[40] X. Wang, G. Wang, D. Shen, C. Fu, M. Wei, *Zeolites*, **11**, 254 (1991).
[41] M. L. Unland, *J. Phys. Chem.*, **82**, 580 (1978).
[42] S. T. King, J. M. Garces, *J. Catal.*, **104**, 59 (1987).
[43] A. E. Palomares, G. Eder-Mirth, J. A. Lercher, *J. Catal.*, **168**, 442 (1997).
[44] M. D. Seficik, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2164 (1979).
[45] M. Hunger, U. Schenk, J. Weitkamp, *J. Mol. Catal. A*, **134**, 97 (1998).
[46] H. Kashiwagi, S. Enomoto, *Chem. Pharm. Bull.*, 404 (1982).
[47] G. Madhavi, S. J. Kulkarni, K. V. V. S. B. S. R. Murthy, V. Viewanathan, K. V. Raghavan, *J. Porous Mater.*, **14**, 433 (2007).
[48] G. Madhavi, S. J. Kulkarni, K. V. V. S. B. S. R. Murthy, V. Viewanathan, K. V. Raghavan, *Appl. Catal. A*, **246**, 265 (2003).
[49] G. Madhavi, S. J. Kulkarni, K. V. Raghavan, *J. Porous Mater.*, **14**, 379 (2007).
[50] L. R. Martenes, W. J. Vermeiren, D. R. Huybrechts, P. J. Grobet, P. J. Jacobs, *Proc. 9th Intern. Congr. Catal.*, 1988, Vol. 1, p. 420.
[51] G. Suzukamo, M. Fukao, T. Hibi, K. Tanabe, K. Chikaishi, in *Acid-Base Catalysis* (eds. K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi, T. Tanaka) Kodansha Tokyo and VCH, Wenheim, 1989, p. 405.
[52] M. G. Stevens, M. R. Anderson, H. C. Forey, *Chem. Commun.*, 413 (1999).
[53] C. G. Eberhardt, H. Peterson, *J. Org. Chem.*, **30**, 82 (1965).
[54] K. Tanabe, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A*, **181**, 399 (1999).
[55] Chemtech, May, 23 (1997).
[56] T. Matsumoto, S. Nishikawa, F. Kumata, US Patent 5 608 132 (1997).
[57] W. Ueda, T. Yokoyama, Y. Moro-Oka, T. Ikawa, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 39 (1984).
[58] W. Ueda, T. Yokoyama, Y. Moro-Oka, T. Ikawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **24**, 340 (1985).
[59] W. Ueda, H. Kurokawa, Y. Moro-Oka, T. Ikawa, *Chem. Lett.*, **14**, 819 (1985).
[60] H. Kurokawa, T. Kato, W. Ueda, Y. Morikawa, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Catal.*, **126**, 199 (1990).
[61] H. Kurokawa, T. Kato, T. Kuwabara, W. Ueda, Y. Morikawa, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Catal.*, **126**, 208 (1990).
[62] J. M. Hur, H.-Y. Coh, H.-I. Lee, *Catal. Today*, **63**, 189 (2000).
[63] T. Sooknot, J. Dwyer, *J. Mol. Catal. A*, **211**, 155 (2004).
[64] F. Wang, T. Tsai, W.-B. Lin, *Catal. Lett.*, **73**, 215 (2001).
[65] F. Wang, C. Hwang, *Appl. Catal. A*, **276**, 9 (2004).
[66] W. Ueda, T. Kuwabara, T. Ohshida, Y. Morikawa, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 1558 (1990).
[67] W. Ueda, T. Ohshida, T. kuwabara, Y. Morikawa, *Catal. Lett.*, **12**, 97 (1992).
[68] K. Gotoh, S. Nakamura, T. Mori, Y. Morikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 2669 (2000).
[69] C. Carlini, M. Marchionna, M. Noviello, A. M. R. Galetti, G. Sbrana, F. Bassile, A. Vaccardi, *J. Mol. Catal. A*, **232**, 13 (2005).
[70] C. Yang, Z. Y. Meng, *J. Catal.*, **142**, 37 (1993).

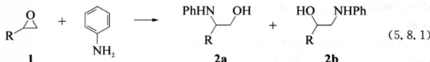
[71] A. S. Ndou, N. J. Coville, *Appl. Catal. A*, **251**, 337 (2003).
[72] A. S. Ndou, N. J. Coville, *Appl. Catal. A*, **275**, 103 (2004).
[73] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 8634 (2006).
[74] T. Tsuchida, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 1443 (2008).
[75] P. Tundo, M. Selva, *ACS Symp. Ser.*, **626**, 81 (1996).
[76] P. Tundo, M. Selva, A. Perosa, S. Memoli, *J. Org. Chem.*, **67**, 1071 (2002).
[77] Z.-H. Fu, Y. Ono, *J. Catal.*, **145**, 166 (1994).
[78] C. Venakatesan, A. P. Singh, *Catal. Lett.*, **80**, 7 (2002).
[79] K. Motokura, N. Fujita, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Eur. J.*, **12**, 8228 (2006).
[80] T. H. Evans, A. N. Bourns, *Canad. J. Technol.*, **29**, 1 (1951).
[81] A.-N. Ko, C.-L. Yang, W.-D. Zhu, H.-E. Lin, *Appl. Catal. A*, **134**, 53 (1996).
[82] P. Y. Chen, H. C. Chen, H. Y. Chung, T. K. Chuang, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 739 (1986).
[83] B. L. Su, D. Barthomeuf, *Appl. Catal. A*, **124**, 73 (1995).
[84] I. I. Ivanova, E. B. Pomakhina, A. I. Rebrov, W. Wang, M. Hunger, J. Weitkemp, *kinet. Catal.*, **44**, 701 (2003).
[85] I. I. Ivanova, O. A. Ponomoreva, E. B. Pomakhina, E. E. Knyazeva, V. V. Yuschenko, M. Hunger, J. Weitkemp, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **142**, 659 (2002).
[86] J. Santhanalakshmi, T. Raja, *Appl. Catal. A*, **147**, 69 (1996).
[87] M. Ángeles, A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, F. J. Romero, *Appl. Catal. A*, **183**, 74 (1999).
[88] F. Tundo, P. Tundo, G. Moraglio, *J. Org. Chem.*, **52**, 1500 (1987).
[89] Z. Fu, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **22**, 277 (1993).
[90] P. R. Hari Prasad Rao, P. Massiani, D. Barthomeuf, *Catal. Lett.*, **31**, 115 (1995).
[91] M. Selva, M. Bomben, P. Tundo, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. I*, 1041 (1997).
[92] M. Selva, P. Tundo, A. Perosa, *J. Org. Chem.*, **68**, 7374 (2003).
[93] M. B. Gawande, S. S. Deshpande, J. R. Satan, R. V. Jayaram, *Catal. Commun.*, **8**, 576 (2007).
[94] J. M. López-Pestana, J. Díaz-Terán, M. J. Avila-Rey, M. L. Rojas-Cervantes, R. M. Martín-Aranda, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **67**, 87 (2004).
[95] J. M. López-Pestana, M. J. Avila-Rey, R. M. Martín-Aranda, *Green Chem.*, **4**, 628 (2002).
[96] V. Calvino-Casilda, A. J. López-Peinado, J. L. G. Fierro, R. M. Martín-Aranda, *Appl. Catal. A*, **240**, 287 (2000).
[97] V. Calvino-Casilda, R. M. Martín-Aranda, A. J. López-Peinado, *Catal. Lett.*, **129**, 281 (2008).
[98] M. Selva, P. Tundo, A. Perosa, *J. Org. Chem.*, **67**, 9238 (2002).
[99] J. Santhanalakshmi, T. Rao, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **70**, 2829 (1997).
[100] H. Grabowska, M. Zawadzki, L. Syper, W. Miśta, *Appl. Catal. A*, **292**, 208 (2005).
[101] Y. Ono, Y. Izawa, Z. Fu, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 9 (1995).
[102] Y. Ono, Z. Fu, Y. Izawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 697 (1995).
[103] Y. Ono, Y. Izawa, Z. Fu, *Catal. Lett.*, **47**, 251 (1997).
[104] M. Okamoto, M. Tanaka, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **46**, 123 (1997).
[105] M. Selva, P. Tundo, *J. Org. Chem.*, **71**, 1464 (2006).

5.8 加成反应

5.8.1 加成到环氧化合物

环氧化合物的亲核开环在有机合成中非常有用，因为能生成 1，2 -双官能体系。Posner 和 Rogers 曾报道 γ-氧化铝可促进醇或胺对环氧化合物的选择性开环。[1]但在这些例子中，“催化剂”的用量较大。

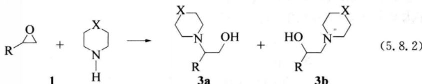
以一系列沸石为催化剂，研究了环氧化合物与胺的反应。[2,3]沸石中 NaY 效果最佳，即使在室温下加成产物的产率也很高。不对称环氧化合物 **1** 与苯胺开环反应的区域选择性取决于取代基。



(5.8.1)

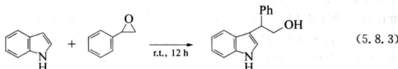
当 R 是烷基(CH_3，$n-C_4H_9$，$n-C_6H_{13}$)时，产物 **2b** 是主要的，当 R 是苯基时，主要产物是 **2a**。

在环氧化合物($R=n-C_6H_{13}$，苯基)与哌啶(X=N)或吗啉(X=O)的反应中，主要产物是 **3b**。[3]



(5.8.2)

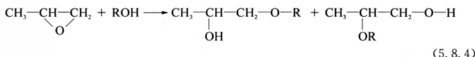
以纳米 TiO_2晶体($500m^2 \cdot g^{-1}$)为催化剂时，吲哚与环氧化合物的烷基化反应产生区域选择性很高的 3 -烷基吲哚衍生物。[4]例如，采用 10 mol%纳米 TiO_2为催化剂，吲哚与氧化苯乙烯生成 64%的 2 -(3 -吲哚基)- 2 -苯乙醇。



(5.8.3)

CaO 和 MgO 对环氧化合物与 Me_3SiCN 的亲核开环反应是有效的。有关的反应将在 6.4.2 节中介绍。

Hattori 等研究了一系列固体碱包括碱土金属氧化物在 323 K 时对 1，2 -环氧丙烷被醇类开环的催化活性。[5]



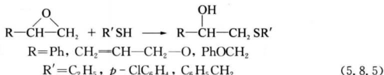
$$CH_3—CH—CH_2 (O) + ROH \longrightarrow CH_3—CH(OH)—CH_2—O—R + CH_3—CH(OR)—CH_2—O—H \quad (5.8.4)$$

碱土金属氧化物有活性，但 KF/Al_2O_3 和碱土金属氢氧化物几乎没有活性。醇类和1,2-环氧丙烷的反应能力次序为：甲醇>乙醇>2-丙醇>2-甲基-2-丙醇(不反应)。

Martins 等考察了 413 K 时碱金属阳离子、$CH_3NH_3^+$ (Me_1N)和$(CH_3)_4N^+$ (Me_4N)交换的X-和Y-沸石上1,2-环氧丙烷和甲醇的反应。[6] 5 h后转化率次序为：Me_1N-Y(90.7%)~Me_1N-X (90.6%)>CsX(72.3%)>NaX(67.5%)~Me_4N-X(66.1%)>Me_4N-Y(47.7%)>CsY(41.2%)>NaY(39.4%)。选择性(1-甲氧基-2-丙醇与2-甲氧基-1-丙醇之比)次序为：Me_1N-X(11.0)>Me_1N-Y(9.1)>CsX(8.1)>NaX(7.6)>Me_4N-X(6.4)>Me_4N-Y(3.4)~NaY(3.4)~CsY(3.2)>HY(0.9)。已知在空间位阻较小的位置上容易打开键，因此在碱催化反应中主要生成的是仲醇，而在酸催化反应中生成的是仲醇和伯醇的混合物。上述结果说明 $CH_3NH_3^+$ 交换的X-和Y-沸石是强碱性催化剂。

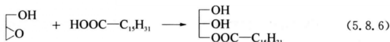
将四种不同的胺接枝到氧化硅上制成催化剂，研究了它们对1,2-环氧丙烷和甲醇反应的活性。具有中等碱强度的胺如乙二胺活性最高。403 K时环氧丙烷转化率达100%，1-甲氧基-2-丙醇异构体选择性达84.1%。[7] 1,2-环氧丙烷和甲醇在MgO，CaO，Al_2O_3 和 MgO-Al_2O_3 混合氧化物上的反应也曾有报道。[8,9]

负载在硅藻土上的CsF在温和条件下和乙腈溶剂中对环氧化合物和硫醇的开环反应有催化活性，反应生成的β-羟基硫化物的产率非常高。[10] 在乙腈回流条件下，环氧化合物(10 mmol)、硫醇(10 mmol)和催化剂(10 mmol)一起进行反应。开环具有区域选择性，亲核加成主要发生在环氧化合物空间位阻比较小的碳原子上。



$$R—CH—CH_2 (O) + R'SH \longrightarrow R—CH(OH)—CH_2SR'$$
$$R=Ph,\ CH_2{=}CH—CH_2—O,\ PhOCH_2$$
$$R'=C_2H_5,\ p\text{-}ClC_6H_4,\ C_6H_5CH_2 \quad (5.8.5)$$

缩水甘油(环氧乙烷-2-甲醇)和脂肪酸的开环反应能提供一条生产单酸甘油酯的新途径，后者是食品工业中的重要添加剂，可用做乳化剂和抗菌剂。Cauvel 等发现接枝3-氨丙基和3-哌啶丙基的MCM-41对缩水甘油和月桂酸(十二酸)的开环反应是有活性的催化剂。[11] 催化剂用六甲基二硅氮烷处理，屏蔽掉表面残余的OH基团，可进一步提高选择性。以接枝3-哌啶丙基的MCM-41为催化剂，在393 K反应24 h，月桂酸单酸甘油酯的气相色谱分析结果和分离产率分别为>95%和70%。

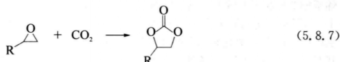


$$\text{(glycidol: –OH, epoxide O)} + HOOC—C_{15}H_{31} \longrightarrow \text{(–OH, –OH, –OOC—}C_{15}H_{31}\text{)} \quad (5.8.6)$$

Jaenicke 和同事们制备了一系列接枝不同氨基的MCM-41，并研究了它们的缩水甘油和月桂酸开环反应性能。[12,13] 活性最高的是固定TBD(三氮二环[4.4.0]-癸-5-烯)的

MCM - 41。

许多人研究过环氧化合物和二氧化碳的环加成反应。



(5.8.7)

在温和条件下，MgO 是对氧化苯乙烯和二氧化碳环加成反应有活性的催化剂。[14] 在 408 K 的 DMF 中与 CO_2(20 kg·cm^{-2})反应 12 h，(*R*)-氧化苯乙烯与 CO_2生成(*R*)-苯亚乙基碳酸酯，其 ee 值达 97%，保持了立体化学的选择性。

MgO - Al_2O_3混合氧化物(焙烧水滑石)是环加成反应非常有效的催化剂。[15] 采用在 673 K 焙烧的 Mg/Al 比为 5 的 MgO - Al_2O_3为催化剂，在 DMF 中各种环氧化物都能定量地转变成相应的环碳酸酯，详见表 5.8.1。加成反应中能保持环状化合物的空间化学结构，CO_2与(*R*)-和(*S*)-苄基缩水甘油醚反应生成(*R*)-和(*S*)- 4 -(苄氧基甲基)- 1，3 -二氧戊环- 2 -酮，产率分别为 78%和 76%，ee 选择性>99%。[15] MCM - 41 接枝胍后对不同环氧化合物的 CO_2的环加成也有活性。[16]

表 5.8.1　MgO - Al_2O_3混合氧化物催化的环氧化合物与 CO_2的环加成[a)]

项　目	底　物	转化率/%[b)]	碳酸酯产率/%[b)]
1[c)]		96	88
2[c)]		100	89
3[c)]		100	>99
4[d)]	Ph	92	90(91)
5[e)]		39	38
6	Ph	100	94
7	MeO	100	>99
8[d)]	PhO	94	90(86)

a) 反应条件：Mg - Al 混合氧化物(Mg/Al=5，400℃焙烧)0.5 g，环氧化合物 4 mmol，DMF 3 mL，CO_2压力 5 atm (1 atm=101.325 kPa)，100℃，24 h。

b) 碳酸酯产率由 GLC 以环氧化合物为基准的内标法分析测定. 括号内数字是分离产率。在需要产物分离实验中，反应物用量是条件 a)的两倍。

c) 120℃。

d) 15 h。

e) MgO 和 Al_2O_3的机械混合物(Mg/Al=5)代替前面的 Mg - Al 混合氧化物。

引自 K. Yamaguchi, K. Ebitani, T. Yoshida, H. Yoshida, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4526 (1999), p. 4527, Table 1。

环氧乙烷和环氧丙烷(PO)与二氧化碳制碳酸烯基酯的反应曾被研究,因为该反应对合成碳酸二甲酯很重要,后者是通过碳酸烯基酯和甲醇的酯基转移反应合成的。用做合成碳酸烯基酯的催化剂有碱土金属氧化物[17],蒙脱石黏土[18],各种沸石[19],KOH 负载在 NaA 沸石上[20],氨基功能化氧化硅[21]和阴离子交换树脂[22]。一种含 Mg,Na 和 K 的蒙脱石黏土对环氧丙烷(PO)和二氧化碳制丙烯碳酸酯(PC)的反应具有高活性和选择性。在 423 K,无溶剂和 CO_2压力为 8 MPa 的条件下反应 15 h,PO 转化率达 85%,PC 选择性达 94.3%。[18]锚定 TBD(1,3,5-三氧二环[4.4.0]葵-5-烯)的氧化硅对此反应也具有高活性,在 423 K 和 1.5 MPa CO_2压力条件下反应 15 h, PO 转化率达 100%,PC 选择性达99.8%。[21]

由烯氧化物、二氧化碳和甲醇一步法合成碳酸二甲酯也曾被研究(见 5.11 节)。

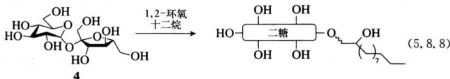
Srivastava 等制备了接枝腺嘌呤的 SBA-15,发现它对环氧化合物与二氧化碳的加成是有效的催化剂。[23,24]在 SBA-15 骨架中引入 Ti 或 Al,转化率和选择性都有提高(见表 5.8.2),在接枝腺嘌呤的 Ti-SBA-15 上转化率达 93.9%,选择性达 89.1%。在接枝腺嘌呤的 Al-SBA-15 上转化率达 98.1%,选择性达 89.1%。这种促进作用可归结为催化剂表面的胺和 Lewis 酸性位(Ti, Al)的协同效应。

表 5.8.2 腺嘌呤改性的 SBA-15 上合成环状碳酸酯

催 化 剂	环氧化物	时间	转化率/%	选择性/%
SBA-15	表氯醇	4	15.8	59.0
Ti-SBA-15	表氯醇	4	20.1	86.3
Al-SBA-15	表氯醇	4	22.1	92.2
SBA-15-腺嘌呤	表氯醇	4	80.5	75.0
Ti-SBA-15-腺嘌呤	表氯醇	4	93.9	89.1
Al-SBA-15-腺嘌呤	表氯醇	4	98.1	89.1
SBA-15-腺嘌呤	氧化苯乙烯	8	86.4	97.2
Ti-SBA-15-腺嘌呤	氧化苯乙烯	8	94.0	94.6
Al-SBA-15-腺嘌呤	氧化苯乙烯	8	98.4	97.9
Ti-SBA-15-腺嘌呤	1,2-环氧丙烷	6	89.2	91.7

反应条件:催化剂 100 mg,环氧化合物(18 mmol),CO_2(6.9 bar,1 bar=0.1 MPa——译者注。),温度(393 K)。
引自 R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.*, **233**, 1 (2005), p. 10, Table 3; R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **90**, 314 (2006), p. 334, Table 3&4。

碳水化合物是一类非常重要的合成洗涤剂用非离子型表面活性剂的天然有机结构单元。Villandier 等研究了各种固体碱催化剂上三种二糖多元醇如蔗糖、海藻糖和异麦芽糖与 1,2-环氧十二烷的直接醚化作用。[25]最佳的催化剂是一种阴离子交换树脂,在其聚苯乙烯网络中含有强的季铵离子($—NMe_3^+ OH^-$)。



(5.8.8)

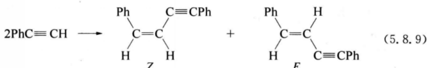
5.8.2 炔烃亲核加成

炔烃如苯乙炔加成到各种分子的双键或叁键上有可能是通过形成炔化合物离子 $PhC\equiv C^-$ 进行的。

A. 苯乙炔二聚

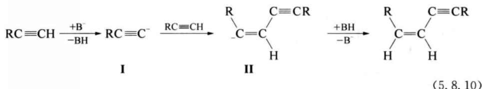
Malkhasyan 等首先报道了碱催化的苯乙炔二聚反应。[26] 他们发现在一种含金属钠的非质子传递极性溶剂中，苯乙炔与苯乙烯反应生成 1,3-二苯基-1-丁烯-3-炔和二苯基-1,3-丁二炔。后来 Trofimov 等指出室温下将苯乙炔和 KOH-DMSO 悬浮液在球磨中搅拌 1 h，可得到 1,4-二苯基-1-丁烯-3-炔的 E-和 Z-异构体混合物，其比例为 6∶1。[27]

有 KNH_2/Al_2O_3 催化剂存在时，苯乙炔发生二聚，生成(Z)-和(E)-1,4-二苯基-1-丁烯-3-炔，Z∶E 为 96∶4，363 K 反应 20 h 后产率为 97%。[28]



(5.8.9)

二聚反应中先形成一种炔基类型中间体，然后再加成到另一个苯乙炔分子的叁键上。

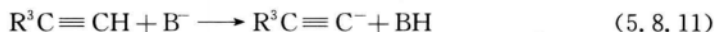


(5.8.10)

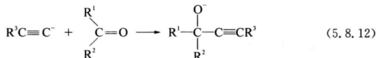
头头二聚比头尾二聚占优势是因为炔基化合物 **I** 和苯乙炔之间存在严重的空间斥力。反应的高空间选择性还由于 Z-类型中间体(**II**)比 E-类型中间体稳定性高，因为后者在固体表面与体积庞大的取代基之间存在空间排斥作用。

B. 1-炔加成到酮或醛

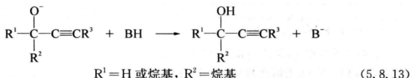
1-炔如 $PhC\equiv CH$ 与酮或醛反应是通过固体碱表面上形成炔阴离子进行的，反应过程见下列反应式。



$$R^3C\equiv CH + B^- \longrightarrow R^3C\equiv C^- + BH \quad (5.8.11)$$

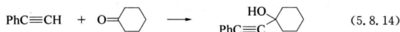


(5.8.12)



R^1＝H 或烷基，R^2＝烷基 (5.8.13)

有 KNH_2/Al_2O_3 存在时，苯乙炔与环己酮在 363 K 的二噁烷中反应 20 h，生成产率为 67%的 1-苯乙炔基环己醇。[29]



$$\text{PhC}\equiv\text{CH} + \text{O}=\text{C}_6\text{H}_{10} \longrightarrow \text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH} \tag{5.8.14}$$

在该反应条件下，不发生二聚反应，虽然无环己酮存在时，如前所述，反应会生成 1,4-二苯基-1-丁烯-3-炔。

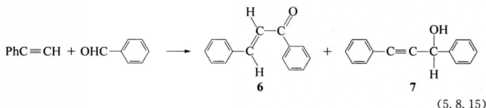
表 5.8.3 列出了 KNH_2/Al_2O_3 上不同的 1-炔与酮反应结果。[29]每一种情况下，缩合反应产物是一种醇，但产率不相同。以环己酮为反应原料的醇选择性通常高于 95%。

表 5.8.3 1-炔与酮在 KNH_2/Al_2O_3 上的反应[a)]

乙炔/mmol	酮/mmol	反应温度/K	产 物	产率/%
Ph—C≡CH **3** 20	环己酮 20	363	Ph—C≡C—C(OH)(环己基) **10**	87
四氢吡喃-2-基—O—CH₂C≡CH **11** 10	环己酮 10	363	四氢吡喃-2-基—O—CH₂C≡C—C(OH)(环己基) **12**	68
CH(CH₂)₃C ≡ CH **13** 10	环己酮 10	333	CH₃(CH₂)₃C≡C—C(OH)(环己基) **14**	51
(CH₃)₃Si—C≡CH **5** 10	环己酮 10	318	(CH₃)₃Si—C≡C—C(OH)(环己基) **15**	27
(CH₃)₃C—C≡CH 10	环己酮 10	303	(CH₃)₃C—C≡C—C(OH)(环己基) **17**	7
Ph—C≡CH 20	3-戊酮 20	363	Ph—C≡C—C(OH)(C₂H₅)₂ **18**	36
Ph—C≡CH 20	环戊酮 20	318	Ph—C≡C—C(OH)(环戊基)	1

a) KNH_2/Al_2O_3=0.125 g(K=26 mmol/g Al_2O_3)，溶剂：二噁烷(3 mL)，反应时间：20 h。
引自 T. Baba, H. Kizuka, H. Handa, Y. Ono, *Appl. Catal. A*, **194/195**, 203 (2000), p. 208, Table 3。

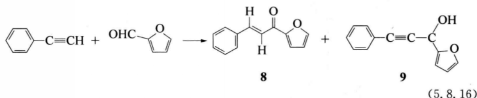
有固体碱存在时，苯乙炔和苯甲醛反应生成查耳酮 **6** 和少量的 **7**。[29]以 673 K 真空处理的 Cs_2CO_3/Al_2O_3 为催化剂时，363 K 时在二噁烷中反应 20 h，**6** 的产率为 65%。



(5.8.15)

通常查耳酮是在碱如 KOH 存在下由苯甲醛和苯基甲基酮经交叉醛醇缩合生产的。反应(5.8.15)提供了一种新的查耳酮合成途径。

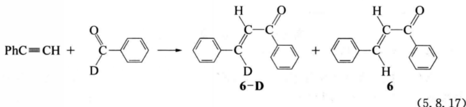
苯乙炔也能与 2-呋喃醛反应生成 α,β-不饱和酮。在 Cs_2CO_3/Al_2O_3 存在时,**8** 是主要产物,α-炔醇 **9** 是唯一的副产物。[29]



(5.8.16)

当苯乙炔用量为 5 mmol,2-呋喃醛用量为等当量,Cs_2CO_3/Al_2O_3 为 0.125 g,反应温度和时间为 363 K 和 20 h 时,**8** 和 **9** 的产率分别为 49%和 5%。

用氘代苯甲醛(PhCDO)研究了 **6** 形成的反应机理。[29]苯乙炔和氘代苯甲醛的反应在 343 K 进行,以 Cs_2CO_3/Al_2O_3 为催化剂,反应 20 h。氘代 **6**(**6-D**)是唯一的氘代产物,未发现其他的含 D 原子的产物,用^{1}H NMR 测定的 **6-D** 和 **6** 的比例为 82/18。

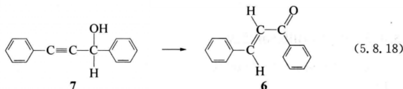


(5.8.17)

在催化剂表面上可能发生了 H 和 D 原子的争夺反应。所提出的反应过程见图 5.8.1。在此反应机理中中间物 **III** 发生了 D-(H-)原子的 1,3-转移,从而转变成 **IV**。反应主要产物是 **6** 说明阴离子中间物 **III** 转变成 **IV** 比 **III** 质子化要快得多。

显然在 1-炔和酮的反应中醇是主要产物,因为阴离子中间物不可能发生重排。

图 5.8.1 显示 **6** 有可能由 **7** 异构化制备,如果 **7** 的脱质子和 **III** 的加质子是可逆的。



(5.8.18)

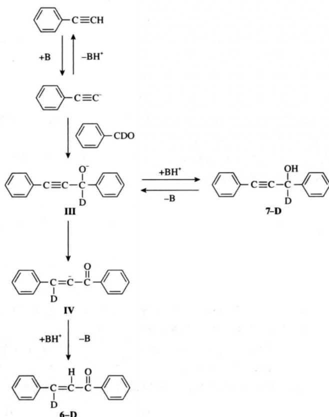
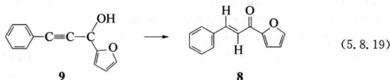


图 5.8.1 苯乙炔和苯甲醛反应过程

引自 T. Baba, H. Kizuka, H. Handa, Y. Ono, *Appl. Catal. A*, **194/195**, 203 (2000), p. 210, Scheme 3。

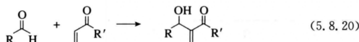
以 Cs_2CO_3/Al_2O_3 为催化剂，在 303 K 的二噁烷（3 mL）中，**7**（1 mmol）能异构化而选择性地变成 **6**。反应 3 h 和 20 h，**6** 的产率分别为 92% 和 98%。[29] 炔-2-醇异构化生成 α，β-不饱和酮未见有其他的报道。**9** 能发生下面的新重排反应。[29] 有 Cs_2CO_3/Al_2O_3 存在时，在 363 K 反应 20 h，**8** 的产率达 98%。



(5.8.19)

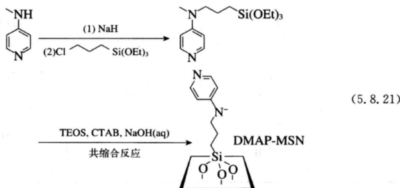
5.8.3 Baylis-Hillman 反应

Baylis-Hillman 反应是碱催化的醛与 α，β-不饱和吸电子基团之间形成 C—C 键的反应。



(5.8.20)

Chen等用直接法制备了二甲基氨基吡啶(DMAP)功能化的介孔氧化硅纳米球(MSN)。[30]该催化剂含有1.6(±0.15) mmol·g^{-1}有机基团。



(5.8.21)

由表5.8.4结果可见,所制备的DMAP-MSN是芳香醛与不同的α,β-不饱和酮的Baylis-Hillman反应的有效催化剂。在4-硝基苯甲醛和甲基乙烯基酮的反应中,所期望的产物产率是定量的。α,β-不饱和酮的反应能力次序为甲基乙基酮>环戊酮>环己酮。催化剂比3-二甲基氨丙基功能化的硅胶活性高得多。

表5.8.4　DMAP-MSN催化的Baylis-Hillman反应[a)]

项　目	醛	酮	催化剂	产　物	产率/%[b)]
1			DMAP-MSN		86
2			DMAP-MSN		49
3			DMAP-MSN		99
4			DMAP-MSN		49
5			DMAP-MSN		25

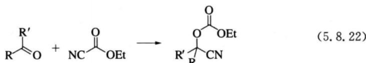
续 表

项 目	醛	酮	催化剂	产 物	产率/%
6[c]	Cl, O, H	O	DMAP - MSN	OH O, Cl	50
7[c]	O, H	O	DMAP - MSN	OH O	25
8	O_2N, O, H	O	DMA - SiO_2[d]	OH O, O_2N	20
9	O_2N, O, H	O	MCM - 41	OH O, O_2N	NR[e]

[a] 反应条件：醛(0.25 mmol)，α,β-不饱和酮(0.5 mmol)，催化剂(50 mg，30 mol%)，溶剂 THF/H_2O=1:3(2 mL)，323 K，24 h。
[b] 分离产率。
[c] 醛/酮=1:4，323 K，3 d。
[d] 3-二甲基氨丙基功能化的硅胶。
[e] 无反应。
引自 H.-T. Chen, S. Huh, J. W. Wench, M. Pruski, V. Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13305 (2005), p. 13309, Table 2。

5.8.4 羰基化合物的氰基-*O*-乙氧羰基化

羰基化合物与氰基甲酸乙酯在 3-二乙基氨丙基接枝的硅胶(NEt_2-SiO_2)存在时，在室温的甲苯中，发生氰基-*O*-乙氧羰基化反应，见表 5.8.5。[31,32]所有的例子中氰基产物的产率都非常高。



(5.8.22)

表 5.8.5 NEt_2-硅胶上酮与氰基甲酸乙酯的氰基-*O*-乙氧羰基化[a]

项目	羰基化合物	时间/h	转化率/%	产率/%
1	O	1	>99	98
2	N	1	>99	87

续 表

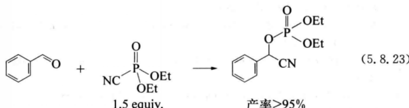
项目	羰基化合物	时间/h	转化率/%	产率/%
3	(肉桂醛结构式)	5	>99	96
4	(正壬醛结构式)	3	94	94
5	(环己酮结构式)	48	92	86

[a] 反应条件:羰基化合物(0.5 mmol),氰基甲酸乙酯(0.6 mmol),SiO_2-NEt_2(0.05 g,0.035 mmol 胺),甲苯(1 mL),室温。

引自 K. Motokuma, N. Viswanadham, G. M. Dhar, Y. Iwasawa, *Catal. Today*, **141**, 19 (2009), p. 22, Table 2。

当3-二乙氨基团接枝到更酸性的载体如 SiO_2-Al_2O_3时,催化活性显著地增加。作者提出了一个催化剂表面上酸(OH)和碱(胺)中心协同作用的机理。

有 NEt_2-SiO_2存在时,苯甲醛和氰基膦酸二乙酯也能发生反应。[31]



(5.8.23)

参考文献

[1] G. H. Posner, D. Z. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8208, 8214 (1977).

[2] M. Onaka, M. Kawai, Y. Izumi, *Chem. Lett.*, **14**, 779 (1985).

[3] R. I. Kureshy, S. Singh, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, E. Suresh, R. V. Jarsa, *J. Mol. Catal. A*, **264**, 162 (2007).

[4] M. L. Kantam, S. Laha, J. Yadav, B. Sreedhar, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 6213 (2006).

[5] H. Hattori, M. Shima, H. Kabashima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 3507 (2000).

[6] L. Martins, W. Hölderich, D. Cardoso, *J. Catal.*, **258**, 14 (2008).

[7] X. Zhang, W. Zhang, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Commun.*, **8**, 437 (2007).

[8] W. Zhang, H. Wang, W. Wei, Y. Sun, *J. Mol. Catal. A*, **231**, 83 (2005).

[9] W. Zhang, H. Wang, Q. Li, Q. Dong, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Appl. Catal. A*, **294**, 188 (2005).

[10] V. Polshettiwar, M. P. Kaushik, *Catal. Commun.*, **5**, 515 (2004).

[11] A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, *J. Org. Chem.*, **62**, 749 (1997).

[12] X. Lin, G. K. Chuah, S. Jaenicke, *J. Mol. Catal. A*, **150**, 287 (1999).

[13] S. Jaenicke, G. K. Chuah, X. H. Lin, X. C. Hu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35/36**, 143 (2000).

[14] T. Yano, H. Matsui, T. Koike, H. Ishiguro, H. Fujihara, M. Yoshihara, T. Maeshima, *Chem. Commun.*, 1129 (1997).

[15] K. Yamaguchi, K. Ebitani, T. Yoshida, H. Yoshida, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4526 (1999).

[16] A. Barbarini, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Mori, G. Sartori, R. Sartorio, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 2931 (2003).

[17] B. M. Bhanage, S. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai, *Appl. Catal. A*, **219**, 259 (2001).

[18] S. Fujita, B. M. Bhanage, Y. Ikushima, M. Shirai, K. Torri, *Green Chem.*, **5**, 71 (2003).

[19] E. J. Dosckocil, S. V. Bordawekar, B. G. Kaye, R. J. Davis, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6277 (1999).

[20] Y. Li, X. Zhao, Y. Wang, *Appl. Catal. A*, **279**, 205 (2005).

[21] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Yang, Q. Wei, X. Zhang, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **94**, 385 (2008).

[22] M. Cao, Y. Meng, Y. Lu, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **88**, 251 (2006).

[23] R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.*, **233**, 1 (2005).

[24] R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **90**, 314 (2006).

[25] N. Villandier, I. Adam, F. Jérome, J. Barrault, P. Pierre, A. Bonchu, J. Fitremann, Y. Queneau, *J. Mol. Catal. A*, **259**, 67 (2006).

[26] A. Ts. Malkhasyan, Zh. L. Dzhandzhulyan, G. T. Martiosyan, I. P. Beletskaya, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 342 (1979).

[27] B. A. Trofimov, L. N. Sobenina, O. V. Petrova, A. I. Mikhalera, *Dokl. Akad. Nauk*, **328**, 61 (1993).

[28] T. Baba, A. Kato, H. Handa, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **50**, 83 (1998).

[29] T. Baba, H. Kizuka, H. Handa, Y. Ono, *Appl. Catal. A*, **194/195**, 203 (2000).

[30] H.-T. Chen, S. Huh, J. W. Wench, M. Pruski, V. Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13305 (2005).

[31] K. Motokuma, N. Viswanadham, G. M. Dhar, Y. Iwasawa, *Catal. Today*, **141**, 19 (2009).

[32] K. Motokuma, M. Tomita, M. Tada, Y. Iwasawa, *Chem. Eur. J.*, **14**, 4017 (2008).

5.9 加氢反应

5.9.1 烯烃加氢

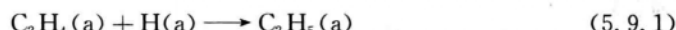
分散在氧化铝或氧化硅上的 Na 和 Li 金属对乙烯和丙烯的加氢反应有活性，甚至在低于室温下也能发生反应。[1]

有报道研究了碱土金属氧化物上乙烯、丙烯和 1-丁烯的加氢。催化活性与催化剂抽空温度有关。[2]在 873 K 以上抽空，氧化物变得有活性，抽空温度提高到 1 273 K 左右，活性达最高值。523 K 时催化活性次序为 $MgO<CaO<BaO<SrO$。

Minachev 等研究了一系列稀土氧化物上的乙烯加氢反应[3]，发现催化活性与预处理温度有关。在氧化物中 Pr，La 和 Nd 的倍半氧化物活性最高。La_2O_3在 157 K 已有活性。

氧化物催化活性与其碱性相关联。酸性氧化物(CeO_2，PrO_2，TbO_2，ZrO_2和TiO_2)无活性。酸性物质(NO_2，CO_2)和水是催化反应致毒物。乙烯和D_2在Dy_2O_3上的加氢反应，在218 K时只产生$C_2H_4D_2$，表明烃类和氘之间不发生H-D交换。

Kokes和同事们研究了ZnO上乙烯加氢反应。当反应在D_2中进行，>95%的产物是1,2-二氘乙烷。[4]在ZrO_2上进行乙烯、丙烯和3,3-二甲基丁烯的加氢反应，也是观察到两个D原子加在双键两边。[5]这与金属上的加氢反应有较大的区别，后者得到的是混合物$C_2H_{6-x}D_x$，说明加氢过程中反应(5.9.1)是可逆的。



$$C_2H_4(a) + H(a) \longrightarrow C_2H_5(a) \quad (5.9.1)$$



$$C_2H_5(a) + H(a) \longrightarrow C_2H_6 \quad (5.9.2)$$

当加氢反应时H_2和D_2比例为1∶1，在室温时反应产物主要是C_2H_6和$C_2H_4D_2$，说明形成乙烷时氢保持其分子特性。[6]

根据吸附、动力学和示踪实验，Dent和Kokes指出ZnO上存在两种氢吸附。[7,8]类型**I**是快速和可逆的；类型**II**是不可逆的，而且起始时很快，后来变慢。类型**I**的氢与红外光谱中观察到的OH和ZnH谱线有关，是室温下乙烯加氢的主要原料。类型**II**的氢室温下不参与加氢反应，起的是改性催化剂并增加其活性的作用。他们还用红外光谱研究了乙烯和乙烯与H_2(和D_2)混合物的吸附态。[9]化学吸附的乙烯是π-键合的，C_2H_5(和CH_2CH_2D)是加氢中间物。根据上述结果，可以认为加氢反应是在有限数量的Zn—O成对位上进行的，吸附氢后形成了Zn—H和OH。

ZnO上的C_3H_6和D_2反应中，反应初期只产生CH_3CHDCH_2D[10]，说明π-烯丙基物种不是加氢反应中间体，虽然在红外光谱中能观察到它。

5.9.2 丁二烯加氢

碱土金属氧化物对1,3-丁二烯的加氢活性远高于对简单烯烃如乙烯、丙烯和丁烯的加氢活性。[11]这些简单烯烃的有效加氢温度在520 K以上，而1,3-丁二烯加氢在273 K就能进行。图5.9.1展示了MgO上的加氢反应过程。反应产物中有各种丁烯异构体，开始阶段顺-丁烯是主要的产物。在CaO，SrO和BaO上，产物是丁烯的平衡混合物。反应中直到1,3-丁二烯消失也不形成丁烷。1,3-丁二烯的加氢活性高于简单烯烃说明了π-烯丙基负碳离子的中介性。在1 100 K预处理的MgO上，273 K时1,3-丁二烯和D_2主要生成1和4位有D原子的顺-2-丁烯。[12]同时以H_2和D_2混合物加氢的产物几乎完全是丁烯-d_0和d_2，表明H_2(或D_2)保持了其分子特性，即H_2(或D_2)中的2个H(或D)原子同时接到一个被加氢的分子上。在同样的反应条件下经1 100 K预处理的MgO上不发

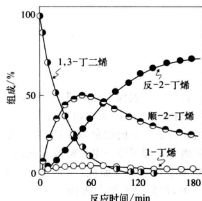


图5.9.1 273 K MgO上1,3-丁二烯加氢
引自 Y. Tanaka, H. Hattori, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **5**, 37 (1976), p. 38, Fig. 1。

生 H_2- D_2交换反应。

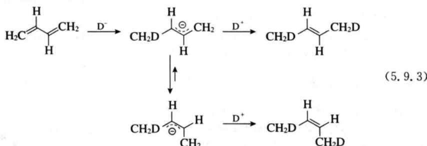
ZrO_2[13~15]，ThO_2[16]和 La_2O_3[17,18]上也能发生 1,3-丁二烯加氢反应。所有情况下主要的 D_2加氢产物是 2-丁烯-d_2，由于发生了氘原子的 1,4-加成，H_2（或 D_2）保持了它们的分子特性，没有一种情况生成丁烷。与 MgO 上的加氢不同之处是这些氧化物上主要产生反-2-丁烯（见表 5.9.1）。

表 5.9.1　1,3-丁二烯和 2-甲基-1,3-丁二烯加氢反应的产物分布

催化剂	1,3-丁二烯			2-甲基-1,3-丁二烯			
	1-B	2-B	（反式：顺式）	2-Me-1-B	3-Me-1-B	2-Me-2-B	(*E*：*Z*)
MgO	7	93	(18：82)	5.8	0.6	92.6	(60：40)
La_2O_3	2	98	(86：14)	7.8	0.5	91.6	(64：36)
ThO_2	8	92	(90：10)	13.3	1.0	85.7	(89：11)
ZrO_2	15	85	(94：6)	55	30	15	(89：11)
平衡	3.2	96.8	(79：21)	10.9	6.2	88.9	

1-B代表1-丁烯；2-B代表2-丁烯。
引自 Y. Nakano, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Catal.*, **80**, 307 (1983), p. 311, Table 1。

Hattori 和同事们提出的加氢（或氘化）反应机理如下。[12]



(5.9.3)

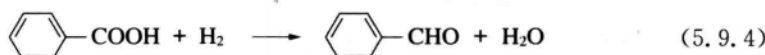
氘分子在表面上分解成 D^+ 和 D^-。先是 D^- 进攻 1,3-丁二烯形成反式烯丙基阴离子。气相中的 1,3-丁二烯含有 93%的 *S*-反式构象物和 7%的 *S*-顺式构象物。烯丙基中间物保持了气相的构象，然后转化成顺式烯丙基阴离子或者加成 D^+形成丁烯。由于烯丙基阴离子末端碳原子电荷密度最强，具有正电荷的 D^+ 选择性地加成到末端碳原子上，完成 D 原子的 1,4-加成，生成 2-丁烯。如果烯丙基阴离子的转化比 D^+ 离子加成快（MgO），得到的主要产物是顺-2-丁烯-d_2。反之，如果加成比烯丙基阴离子的转化快（ZrO_2，ThO_2，La_2O_3），则主要产物是反-2-丁烯-d_2。

MgO[11,17]，ThO_2[15,17]，La_2O_3[16,17]和 ZrO_2[14]上的 2-甲基-1,3-丁二烯和 H_2（或 D_2）加氢反应也有报道。其主要特点与 1,3-丁二烯加氢相似。反应主要产物是(*E*)和(*Z*)形式的 2-甲基-2-丁烯-d_2。两种主要产物的比例见表 5.9.1。

在 ZnO 上进行 1,3-丁二烯和 D_2 的加氢反应，D 原子的加成只发生在 1,2-位置上。[10]

5.9.3 苯甲酸加氢

Mitsubishi Kasei Corp.(现为 Mitsubishi Chemical Corp.)已经将苯甲酸加氢制苯甲醛实现了商业化。反应在350～400℃和0～3 kg・cm^{-2}氢压下进行。[18]


(5.9.4)

Yokoyama 等报道了对该反应的催化研究。[18]在测试过的氧化物中,ZrO_2的苯甲醛选择性最高,然而活性较低。以Pb^{2+},In^{3+},Cr^{3+}或Mn^{2+}改性ZrO_2,活性显著增加。改性后的催化剂对各种羧酸加氢都有用,见表5.9.2。苯甲酸吸附的红外光谱上可观察到双齿羧酸盐[19],它在623 K以前是稳定的,分解后形成苯。它在623 K的氢气中还原成苯甲醛。上述结果说明羧酸盐是中间物,它与解离吸附的氢气发生加氢反应。该反应需要弱酸性位和弱碱性位。强酸性位会促进脱羧反应,而强碱性位会与苯甲酸形成盐,使加氢条件下反应无法进行下去。

表5.9.2 Cr^{3+}改性ZrO_2催化剂上各种羧酸的加氢反应

羧 酸 或 酯	酸转化率/%	醛选择性/%
苯甲酸	98	96
α-甲基苯甲酸	98	97
间-苯氧基苯甲酸	97	96
对苯二甲酸二甲酯	64	73
间-氯苯甲酸	82	77
三甲基乙酸	97	99
正己酸甲酯	50	70
环己甲酸	95	98
烟酸甲酯	86	83
4-甲基-5-碳甲氧基噻唑	74	80
3-糠酸	62	52

引自 T. Yokoyama, T. Setoyama, N. Fujita, M. Nakajima, T. Maki, *Appl. Catal. A*, **88**, 149 (1992), p. 155, Table 4。

Sakata 等考察了一系列金属氧化物对苯甲酸加氢的催化性能,发现ZrO_2和ZnO的活性和苯甲醛的选择性最佳。他们提出苯甲酸的一个氧原子被表面氧空位捕获[20],所捕获的氧原子加氢后生成水,使氧空位复原。

参考文献

[1] S. Voltz, *J. Phys. Chem.*, **61**, 756 (1957).
[2] H. Hattori, Y. Tanaka, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **4**, 659 (1975).
[3] Kh. M. Minachev, Yu. S. Khodakov, V. S. Nakhshunov, *J. Catal.*, **49**, 207 (1977).

[4] W. C. Conner, R. A. Innes, R. J. Kokes, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6858 (1968).

[5] R. Bird, C. Kemball, H. F. Leach, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans. 1*, **83**, 3069 (1987).

[6] W. C. Conner, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2436 (1969).

[7] A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3772 (1969).

[8] A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3781 (1969).

[9] A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3653 (1970).

[10] S. Naito, T. Kondo, M. Ichikawa, K. Tamaru, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2184 (1972).

[11] Y. Tanaka, H. Hattori, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **5**, 37 (1976).

[12] H. Hattori, Y. Tanaka, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4652 (1976).

[13] T. Yamaguchi, J. W. Hightower, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4201 (1977).

[14] Y. Nakano, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Catal.*, **80**, 307 (1983).

[15] Y. Imizu, K. Tanabe, H. Hattori, *J. Catal.*, **56**, 303 (1979).

[16] Y. Imizu, K. Saito, H. Hattori, *J. Catal.*, **76**, 65 (1982).

[17] Y. Imizu, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 1091 (1978).

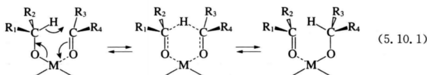
[18] T. Yokoyama, T. Setoyama, N. Fujita, M. Nakajima, T. Maki, *Appl. Catal. A*, **88**, 149 (1992).

[19] J. Kondo, N. Ding, K. Maruya, K. Domen, T. Yokoyama, N. Fujita, T. Maki, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **66**, 3085 (1993).

[20] Y. Sakata, C. A. van Tol Koutstaal, V. Ponec, *J. Catal.*, **169**, 13 (1997).

5.10 转移加氢反应(Meerwein-Ponndorf-Verley 还原和 Oppenauer 氧化)

以异丙醇铝还原酮或醛的 Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV)反应是一个众所周知的氢转移反应,它的机理是醇盐上的一个氢转移至酮的羰基碳上去。下面的环状中间物是被普遍接受的。



(5.10.1)

当酮是目标产物时,反应称为 Oppenauer 氧化。MPV 反应适用于 α,β-不饱和羰基化合物的还原,因为可选择性地还原 C═O 双键,而 C═C 双键不受影响。然而 MPV 反应需要醇盐过量至少 100%～200%,事后还需要用一种强酸去中和介质中的残余醇盐。曾经有过很多多相催化方面的尝试。多相催化分成两类:一类是金属阳离子如 Al^{3+},Zr^{4+} 和 Sn^{4+} 充当 Lewis 酸性位用,金属离子可以加到沸石骨架内[1~3],或者形成负载的金属醇盐[4],这些情况下反应机理与经典的醇盐催化剂相似;另一类是用固体碱如 MgO 或两性氧化物作催化剂,常常有人认为酸性位和碱性位都参与了反应。Chuah 等曾经在 MPV 还原方面发表了一篇综述。[5]

5.10.1　固体碱催化剂上反应机理

Niiyama 和 Echigoya 研究了 MgO 和 MgO－SiO_2混合氧化物对丙酮与醇类气相转移加氢反应的催化活性。[6]473 K 时乙醇-丙酮反应的活性与碱性位数量有很好的相关性。然而 413 K 时 2－丁醇-丙酮反应的活性与碱性位和酸性位数量都没有关系。作者认为对乙醇-丙酮反应来说，碱性位对乙醇的活化作用比酸性位对丙酮的活化作用更重要。而在丁醇-丙酮反应中两种活性位的贡献相同。Ivanov 等研究了具有不同酸-碱性的各种金属氧化物上乙醇与丙酮的气相反应。[7]Brønsted 酸性催化剂对 MPV 反应无活性，反应能在 Lewis 酸（Cl 改性 Al_2O_3）或碱性催化剂（MgO，ZrO_2）上进行。在两性氧化物氧化铝上，MPV 反应伴随着副反应，如脱水和丙酮与乙醛的缩合反应。红外光谱研究表明乙醇在 MgO 上解离吸附形成乙醇盐物种。丙酮在 MgO 上形成不同的物种，但有乙醇存在时它在 MgO 上不能化学吸附。由此出发提出了碱催化剂上丙酮与分解的乙醇反应的机理。

Okamoto 等报道了 MgO 上各种醇与甲乙酮（MEK）氢转移反应的研究。[8]醇的反应能力取决于 α－碳上氢的非定域能力。对甲醇（CD_3OD）－ MEK 体系和乙醇（C_2H_5OD）－MEK 体系，同位素效应分别为 1.39 和 0.96 (k_H/k_D)。上述结果说明反应的决速步骤是从醇的 α－碳上抽取氢这一步。吡啶对反应无影响，说明丙酮不被酸性位吸附或活化。作者提出了一个反应机理，先是醇的异裂，接着是醇盐的 α－氢（H^-）直接转移至吸附的丙酮分子上，详见图 5.10.1。

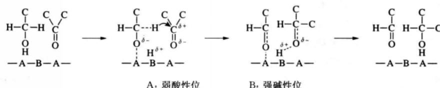


图 5.10.1　醇与酮之间氢转移反应的机理

引自 Y. Okamoto, T. Imanaka, S. Terasaki, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **45**, 3207 (1972), p. 3208, Scheme。

Kibby 和 Hall 研究了羟基磷灰石上 2－丁醇氢转移到 3－戊酮的反应。[9]同位素实验明确显示 D 由 2－丁醇－2*d* 转移至产物 3－戊醇－3*d*。测定的氢转移同位素效应为(k_H/k_D)＝1.9。这也说明反应的决速步骤是 α－氢转移。

对 573 K 下 Na^+掺杂的 Al_2O_3上有取代基的苯甲醛被 2－丙醇气相还原反应，观察到了线性的 Hammett 关系式。[10]其斜率是正值($\rho = +0.76$)，说明符合氢负离子转移到缺电子羰基碳上的机理。

5.10.2　醇对酮的加氢

Posner 等报道室温下氧化铝上 2－丙醇能还原各种不同结构的醛。[11]α，β－不饱和醛可选择性转变成烯丙醇。与反应物量相比，需要用的氧化铝量很大。

Ramana 和 Pillai 曾报道含 2.2 *wt*%Na^+ 的 Al_2O_3是 573 K 和气相条件下一系列脂肪和芳香醛和酮被 2－丙醇还原的有效催化剂。[12]减少 Al_2O_3上 Na^+ 的含量，相当量的 2－丙

醇会发生脱水反应。Na^+/Al_2O_3对逆反应也是有效的，在 573 K 时伯和仲醇可被酮如丙酮和环己酮氧化。

Kijeński 等研究了 MgO 上一系列酮被 2-丙醇还原的气相反应。[13]通式为 CH_3COR 的甲基酮，如 R=Et, Pr, ^{i}Pr, Bu, ^{i}Bu, ^{t}Bu 和戊基，一直到 523 K 得到的相应醇的选择性高于 95%。它们的产率接近 70%，相当于平衡值。对一系列长链脂肪酮 $CH_3(CH_2)_nCO(CH_2)_nCH_3$($n$=4～7)在 573～723 K 下和有 MgO 存在时，以 2-丙醇还原，也能得到相应的醇，产率可超过 50%。[14]高于 623 K 醇发生脱水反应，导致生成中等产率的烯烃。MgO 上负载 H_3PO_4，引入酸性，烯烃产率可大大增加。例如在 H_3PO_4/MgO 上由 7-十三烷酮可直接合成 C_{13}烯烃，产率>90%。

环戊酮和环己酮可还原成相应的醇。它们的产率达到约 86.5%，非常接近于平衡值。[13]通式为 $ArCOCH_3$ 的芳基烷基酮，例如 Ar= p-C_6H_4Me, p-C_6H_4Et, p-$C_6H_4{}^iPr$, p-C_6H_4OMe和 p-C_6H_4Cl，可以被 2-丙醇还原为相应的醇。[13,15]在 4-异丙基苯乙酮的例子中，473 K 时醇的产率为 63.3%[13]，高于 573 K 时产生的醇脱水生成苯乙烯。在 p-甲基、p-乙基和 p-异丙基苯乙酮的例子中，673 K 时苯乙烯最高产率达 95%。用 H_2SO_4 或 H_3PO_4对MgO 改性，可增加苯乙烯产率。[16]523～673 K 时苯乙酮、4-异丙基苯乙酮、苯基乙基酮和 5-壬酮可定量地转变成烯烃。

Gotoh 等报道通过 2-丁醇气相氢转移能将 α-氯酮转变成 α-氯醇。[17]例如，423 K 时可用 2-丁醇在 MgO 上使 1,3-二氯-2-丙酮加氢，转化率为 24.2%，1,3-二氯-2-丙醇选择性达 89.4%，其他产物为 1-氯-2-丙酮(8.3%)和 1,1-二氯丙酮(2.2%)。转化率为 80.0%时选择性下降至 68%。ZrO_2也是对反应有效的催化剂。Al_2O_3和 SiO_2/Al_2O_3的活性高得多，但 2-丁醇大量地脱水。

MgO 上 α,β-不饱和酮与 2-丙醇的气相反应可得到各种烯丙基醇。[18]例如，523 K 时 4-己烯-3-酮与 2-丙醇反应得到的 α,β-不饱和醇产率达 71%。碳-碳双键不发生还原。采用气相流动系统是必需的，这样可避免缩合反应。

在改性 MgO 上甲基丙烯醛能被乙醇气相还原成甲代烯丙基醇。[19]催化性能与催化剂的酸碱性质有关。MgO 中加 SiO_2 和 K_2O 可同时产生弱酸性位和弱碱性位。在原子比 Si/Mg=0.1 和 K/Mg=0.01 的 K-Si-Mg 混合氧化物上，甲基丙烯醛转化率达到 69%，产物选择性为 88%。

MgO 上醛类可以用甲醇或乙醇加氢。[20]在丙醛和苯甲醛的例子中，相应的醇是仅有的反应产物。在丙烯醛的例子中，643 K 时得到的是丙醛、1-丙醇和烯丙醇的混合物。

由水滑石焙烧制备的混合氧化物对液相中许多醛和酮的氢转移反应有活性。4-叔丁基环己酮与 2-丙醇的 MPV 反应在 355 K 时 4 h 内转化率达到 98%，醇选择性大于 95%(反顺比 85∶15)。[21] Mg∶Al=3∶1 的水滑石，723 K 焙烧，效果最好。加碱(二异丙基胺)对反应速率的影响很小，但苯甲酸对反应有显著的阻抑作用，表明反应是由碱性位催化的。[21]在 MgO-Al_2O_3上许多种类的醛和酮可以被 2-丙醇加氢。[22]

MgO-Al_2O_3被用于香茅醛、肉桂醛(3-苯基-2-丙醛)和柠檬醛(3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛)的加氢。355 K 时可高转化率和高选择性地得到不饱和醇。Aramendía 等报道了柠檬醛和 2-丙醇在 MgO-Al_2O_3上回流能高选择性地得到相应的醇(橙花醛+香叶

醇)。[23]有水合的氧化锆存在，柠檬醛被2-丙醇还原的反应也能高选择性地进行。[24]在这个例子中水合氧化锆的OH基团被认为是活性位。

在通过焙烧水滑石前驱体制备的$MgO-Al_2O_3$混合氧化物上，在355 K的回流条件下，各种α，β-不饱和醛(3 mmol)和2-丙醇(60 mmol)的MPV反应结果列于表5.10.1。[25]

混合氧化物可以用做MPV气相反应催化剂。[26,27]在Mg-Al，Co-Al，Ni-Al和Cu-Al等混合氧化物中，Mg-Al混合氧化物对523 K下苯基乙基酮的MPV反应活性最高。反应产物是1-苯丙醇和2-甲基苯乙烯，它们的比例取决于反应温度。在$MgO-Al_2O_3$上苯基乙基酮完全变成2-甲基苯乙烯，而在MgO上523～548 K时主要生成的是醇。

表5.10.1　$MgO-Al_2O_3$对α，β-不饱和醛与2-丙醇转移加氢反应的催化活性[a)]

项目	还原剂	产　物	产率/%	时间/h	$S/\%^{b)}$	$r_a^{c)}$
1			100	9	99	1.19
2			100	9	98	1.10
3			98	10	97	1.07
4			41	10	90	0.21
5			76	10	95	0.55
6			71	10	93	0.50

a) 反应条件：3 mmol醛；60 mmol 2-丙醇；T=355 K；催化剂1 g。
b) 选择性。
c) 催化活性单位$mmol \cdot h^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$。
引自M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A*, **249**, 1 (2003), p. 8, Table 5。

用负载金属催化剂如Pt/C和Pd/C也能进行羰基化合物加氢还原反应。然而含S或N的羰基化合物不能用金属还原，因为金属会硫中毒。因此转移加氢是这类化合物还原的有用方法。以$MgO-Al_2O_3$为催化剂，杂环烷甲醛类化合物可以被醇加氢。Vu等用$MgO-Al_2O_3$(Mg/Al=2)对硫化物如苯硫基甲醛、5-溴苯硫基甲醛和4-甲基苯甲硫醛进行加氢。[28]371 K反应3 h这三种醛都被2-丁醇定量地还原到相应的醇。有$MgO-Al_2O_3$(Mg/Al=2/0.84)和$MgO-Al_2O_3-ZrO_2$(Mg/Al/Zr=20/0.8/0.11)存在时，许多杂环烷甲醛类化合物可以被2-丙醇加氢。[29]由表5.10.2可见，所有例子中在

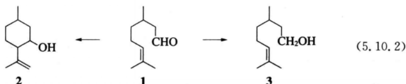
355 K 反应 24 h，转化率接近 90%，选择性达 100%。至于烷甲醛中杂原子的影响，其反应速率次序为噻吩＞呋喃＞吡咯。而且在 2 位有羰基取代基的反应快于取代基在 3 位的。

表 5.10.2 氧化物催化剂上杂环烷甲醛与 2-丙醇的转移加氢

底　物	产　物	转化率/%	
		$MgO-Al_2O_3$	$MgO-Al_2O_3-ZrO_2$
O, H, O	OH, O	69	90
O, H, O	OH, O	97	87
O, H, O	O, OH	99	95
S, H, O	S, OH	91	98
N, H, H, O	N, H, OH	89	100

反应条件：羰基化合物 3 mmol，2-丙醇 60 mmol，催化剂 1 g，24 h，355 K。
引自 C. Jiménez-Sanchidrián，J. M. Hidargo，J. R. Ruiz，*Appl. Catal. A*，**303**，23 (2006)，p. 26，Table 3。

Shabtai 等在连续流动反应器中考察了沸石的 2-丙醇转移加氢反应活性。在 NaX 上 453 K 时 *n*-烷醛(C_5～C_{12})可高转化率和高选择性(＞95%)地转变为醇。对具有 4～15 元环的未取代的和烷基取代的环烷酮也有过研究。[30]转化率与烷基取代基的大小和位置有关。在香茅醛 **1** 的例子中，存在两个竞争反应，即环化成 **2** 或者通过正常的 MPV 反应还原成 **3**。反应的方向取决于交换的阳离子。423 K 时 CsX 产生的是选择性为 92.3%的 MPV 还原产物 **3**，而 LiX，NaX 和 CaX 优先产生的是环状化合物 **2**。



(5.10.2)

含水的氧化锆是优良的氢转移催化剂。在回流条件下醛和酮类化合物能被 2-丙醇高效地加氢。[31,32]在酮类化合物中 α-取代的甲基会阻抑反应。因此环己酮和 4-甲基环己酮还原速度比 2-甲基环己酮快。存在与羰基基团共轭的双键有可能使某些反应减慢。只有碱性醇可实现转移加氢。以 2-丙醇-2*d* 还原己醛、苯甲醛、环己酮和苯乙酮显示动力学同位素效应

$(k_D/k_H)=2.16\sim2.46$，表明2-丙醇2-位的C-H键断裂是速率决定步骤。肉桂醛能定量地转变成肉桂醇。[33]醛和酮类化合物在气相中也能被2-丙醇有效地加氢。[34]

水合的氧化锆对2-丙醇还原羧酸和酯也是有效的。[35]反应在573 K的流动反应器中进行。得到的醇产率很高，见表5.10.3，羧酸酯是反应的副产物。

表5.10.3 水合氧化锆上羧酸与2-丙醇的转移加氢

反 应 物	转化率/%	选择性/%	
		醇	酯
COOH	100	81	痕量
COOH	100	64	10
COOH	100	34	19
COOH	100	95	4
COOH	100	84	痕量
COOH	100	78	痕量
COOH	89	53	2
COOH	100	98	痕量
$COOC_2H_5$	100	80	—
$COOC_2H_5$	100	92	—
COOH, CH_3	43	0	67
H_3C, COOH	98	25	59
COOH, H_3C	100	31	33

反应条件：羧酸或酯0.2 mmol·cm^{-3}在2-丙醇中，加料速度5 $cm^3\cdot h^{-1}$，催化剂2.0 g，温度573 K。
引自K. Takahashi, M. Shibagaki, H. Kuno, H. Matsushita, *Chem. Lett.*, **18**, 1141 (1989), p. 1142, Table 1。

二羧酸酐在含水氧化锆上能被 2-丙醇气相还原。例如 553 K 时水杨酸酐生成 γ-丁内酯(产率为 20%)和四氢呋喃(产率为 62%)。[36]在相同的反应条件下,γ-丁内酯还原成四氢呋喃。



(5.10.3)

有 MgO 存在时,氧化苯乙烯可被乙醇和 2-丙醇还原,623 K 时 2-苯乙醇产率分别为 94.5%和 92.4%,无 1-苯乙醇异构体。[20]

5.10.3 醇还原硝基化合物和腈

在 MgO 上醇类可使硝基化合物加氢形成相应的胺。[37]对硝基苯而言,醇加氢能力次序为甲醇(91.4%)≈2-丙醇(91.0%)>2-丁醇(54.4%)>1-丙醇(51.3%)>乙醇(47.3%)>1-丁醇(37.1%)>异丁醇(29.9%),括号中数字是 723 K 时苯胺的产率。β-硝基苯乙烯还原得到全还原产物(β-苯乙胺)和部分还原产物(β-苯基乙烯基胺和 β-苯基硝基乙烷)的混合物。醇也可以使硝基烷加氢。723 K 时 1-硝基丙烷用 2-丙醇加氢可生成丙胺,产率为 94.9%,选择性几乎为 100%。同样的温度下,1-硝基丁烷以 2-丁醇加氢,得到产率为 93.5%的丁胺,选择性为 100%。

在含水氧化锆上,573 K 时腈类可被 2-丙醇气相还原,结果见表 5.10.4。[38]脂肪腈还原可以高效率地得到相应的醇,芳香腈还原得到的主要产物也是相应的醇。在甲苯基氰还原时可形成相应醇的异丙基醚和二甲苯。氰基吡啶还原时主要生成相应的甲基吡啶。

表 5.10.4 水合氧化锆上腈与 2-丙醇的转移加氢

腈	转化率/%	产物(选择性%)	
CN	98	OH	(73)
CN	89	OH	(78)
CN	92	OH	(83)
CN	58	OH	(52)
CN	98	OH	(95)
CN	89	OH	(90)

续　表

腈	转化率/%	产物(选择性%)
CN	100	OH (29)　(39)
CN	98	OH (64)　O (5)
CN	83	OH (54)　(8)　O (11)
CN	86	OH (71)　(2)　O (6)
CN	79	OH (58)　(2)　O (7)
N CN	100	N (39)
CN N	100	N (50)
CN N	66	N (30)
CN	100	OH (46)
CN	88	OH (88)
CN	100	OH (43)　(21)　(29)

反应条件:腈 0.2 mmol・cm^{-3}在 2-丙醇中,进料速度 5 cm^3・h^{-1},催化剂 2.0 g,温度 573 K。
引自 K. Takahashi, M. Shibagaki, H. Matsushita, *Chem. Lett.*, **19**, 311 (1990), p. 313, Table 1。

5.10.4　Oppenauer 氧化

MgO 上气相中 2-乙基-1-己醇可被脂肪醛通过氢转移脱氢成 2-乙基己醛。[39]反应在 673 K 和受体/给体比为 3 的条件下进行。丙醛作为氢的受体时,反应活性和催化剂寿命是最理想的。

MgO-Al_2O_3 混合氧化物(焙烧水滑石)被用于甲苯溶液中各种醇与二苯酮的 Oppenauer 氧化。[40]383 K 时环己醇、1-己醇、2-己醇、2-甲基环己醇和冰片(*endo*-1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚-2-醇)转变成相应的酮。

胡椒醛(1,3-苯并二茂-5-甲醛)广泛用于香料和制药工业。[41]通过 Oppenauer 氧化

可以由胡椒基醇合成胡椒醛，反应以仲甲醛为氢受体，甲苯为溶剂，温度 383 K。焙烧水滑石的胡椒醛选择性为 97%，反应 8 h 胡椒基醇转化率接近 100%。催化剂通过 823 K 焙烧可以再生。

353 K 时有水合氧化锆存在时，苯溶剂中各种仲醇与丙酮的 Oppenauer 氧化能有效地进行。[42]例如，冰片可转变成樟脑，产率为 100%(见表 5.10.5)。

表 5.10.5 水合氧化锆上仲醇与丙酮的氧化反应

反应物	时间/h	转化率/%	产率/%	k/s^{-1}
OH	8.0	100.0	100.0	3.33×10^{-5}
OH	8.0	100.0	91.9	6.39×10^{-5}
OH	4.0	100.0	99.6	8.89×10^{-5}
OH	1.5	100.0	87.4	2.31×10^{-4}
OH	1.5	68.7	48.1	—
OH	8.0	100.0	87.9	6.11×10^{-5}
OH	10.0	100.0	92.7	4.01×10^{-5}
OH	8.0	100.0	100.0	3.89×10^{-5}
OH	8.0	19.2	19.2	2.78×10^{-6}
OH	6.0	100.0	98.6	8.33×10^{-5}
OH	8.0	100.0	100.0	3.06×10^{-5}

反应条件：醇 0.25 mmol，丙酮 1.0 cm^3，苯 9.0 cm^3，温度 353 K。

引自 H. Kuno, K. Takahashi, M. Shibagaki, K. Shimazaki, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **63**, 1943 (1990), p. 1944, Table 1。

仲醇氧化时，丙酮不是有效的氢受体，可以用二苯酮代替。[43]反应也可以在流动反应体系中进行。在流动反应系统中，1-辛醇在 473 K 可被二苯酮氧化成相应的醛，产率为 74.1%。以氯化三甲基硅改性水合氧化锆可改善催化活性和选择性。[44]改性阻抑了酸性羟基引起的氢受体和醛产物的醛醇缩合反应。以苯甲醛氧化 1-辛醇，在二甲苯溶液中回流，可得到 67%产率相应的醛。

Liu 报道了在水合氧化锆上肉桂醇和香叶醇的 Oppenauer 氧化。[45]发现糠醛作为氧化剂比苯甲醛效率更高。水合氧化锆中加入 1 *wt*% Si 可提高活性。在 523～573 K 焙烧的氧化锆活性最高。有含 1.2% Si 的水合氧化锆存在时，肉桂醇和糠醛在 483 K 甲苯中回流 24 h，肉桂醛产率达 92.4%，反应选择性为 100%。用同样的催化剂，香叶醇反应 24 h，转化率为 85.3%，得到柠檬醛的选择性为 93.8%。

5.10.5 烃类还原

在 MgO 上的氢转移还原也可以用烃类如环己烯或 *n*-烷烃来实现。[46]环氧环己烷在 673 K 可被环己烯还原成环己醇(产率为 38%)。硝基苯在 673 K 被环己烯和萘烷还原成苯胺，产率分别为 56%和 57%。

在 MgO，CeO_2和 ZrO_2上进行了 1,3-丁二烯和 1,3-环己二烯的加氢。[47~50]用 1,3-环己二烯进行的转移加氢，反应速率比 H_2高 1 至 2 个数量级。在 ZrO_2上转移加氢反应的主要产物是 1-丁烯，而用 H_2加氢时主要产物为 2-丁烯。

参考文献

[1] E. J. Creyghton, S. D. Ganeshie, R. S. Downing, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A*, **115**, 457 (1997).
[2] Y. Zhu, G. K. Chuah, S. Jaenicke, *J. Catal.*, **227**, 1 (2004).
[3] A. Corma, M. E. Domine, S. Valencia, *J. Catal.*, **215**, 294 (2003).
[4] Y. Zhu, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *J. Catal.*, **218**, 396 (2003).
[5] G. K. Chuah, S. Jaenicke, Y. Z. Zhu, S. H. Liu, *Curr. Org. Chem.*, **14**, 1639 (2006).
[6] H. Niiyama, E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **45**, 939 (1972).
[7] V. A. Ivanov, J. Bachelier, F. Audry, J. C. Lavalley, *J. Mol. Catal. A*, **91**, 45 (1994).
[8] Y. Okamoto, T. Imanaka, S. Terasaki, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **45**, 3207 (1972).
[9] C. L. Kibby, W. K. Hall, *J. Catal.*, **31**, 65 (1973).
[10] N. Venkatasubramatian, D. V. Ramana, C. N. Pillai, *J. Catal.*, **51**, 40 (1978).
[11] G. H. Posner, A. W. Rumquist, M. J. Chapdelaine, *J. Org. Chem.*, **42**, 1202 (1977).
[12] D. V. Ramana, C. N. Pillai, *J. Canad. Chem.*, **47**, 3704 (1969).
[13] J. Kijeński, M. Gliński, J. Czarecki, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 1*, 1695 (1991).
[14] M. Gliński, A. Gadomska, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **65**, 121 (1998).
[15] M. Gliński, *Appl. Catal. A*, **349**, 133 (2008).
[16] J. Kijeński, M. Gliński, A. Quiroz, *Appl. Catal. A*, **150**, 77 (1997).
[17] K. Gotoh, J. Kubo, W. Ueda, T. Mori, Y. Morikawa, *Chem. Lett.*, **32**, 1132 (2003).
[18] J. Kasper, A. Trovarelli, M. Lenarda, M. Graziani, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2705 (1989).
[19] M. Ueshima, Y. Shimazaki, *Catal. Lett.*, **15**, 405 (1992).

[20] J. Kijeński, M. Gliński, J. Reinhercs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **41**, 231 (1989).

[21] P. S. Kumbher, J. Sanchez-Valente, J. Lopez, F. Figueras, *Chem. Commun.*, 535 (1998).

[22] J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, J. M. Hidalgo, J. M. Marinas, *J. Mol. Catal. A*, **246**, 190 (2006).

[23] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A*, **206**, 95 (2001).

[24] Y. Z. Zhu, S. H. Liu, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *Catal. Today*, **97**, 249 (2004).

[25] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A*, **249**, 1 (2003).

[26] T. M. Joshi, T. Raja, K. Sreekumar, M. B. Talawar, B. S. Rao, *Appl. Catal. A*, **157**, 193 (2001).

[27] T. M. Joshi, T. Raja, B. S. Rao, *J. Mol. Catal. A*, **168**, 187 (2001).

[28] T. -T. Vu, R. S. Kumbher, F. Figueras, *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 493 (2003).

[29] C. Jiménez-Sanchidrián, J. M. Hidargo, J. R. Ruiz, *Appl. Catal. A*, **303**, 23 (2006).

[30] J. Shabtai, A. Lazer, E. Biron, *J. Mol. Catal.*, **27**, 35 (1984).

[31] H. Matsushita, S. Ishiguro, H. Iichinose, *Chem. Lett.*, **14**, 731 (1985).

[32] M. Shibagaki, K. Takahashi, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **61**, 3283 (1988).

[33] S. H. Liu, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *J. Catal.*, **206**, 321 (2002).

[34] M. Shibagaki, K. Takahashi, H. Kubo, H. Kawakami, H. Matsushita, *Chem. Lett.*, **17**, 1633 (1988).

[35] K. Takahashi, M. Shibagaki, H. Kuno, H. Matsushita, *Chem. Lett.*, **18**, 1141 (1989).

[36] K. Takahashi, M. Shibagaki, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **65**, 262 (1992).

[37] J. Kijeński, M. Gliński, R. Wiśniewski, S. Murghani, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **59**, 169 (1991).

[38] K. Takahashi, M. Shibagaki, H. Matsushita, *Chem. Lett.*, **19**, 311 (1990).

[39] M. Gliński, J. Kijeński, J. Ruszczyński, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **54**, 1 (1995).

[40] T. Raja, T. M. Jyoshi, K. Sreekumar, M. B. Talawar, J. Santhanalakshmi, B. S. Rao, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **72**, 2117 (1999).

[41] V. Vorzatta, E. Capparella, R. Chiappino, D. Impalá, E. Poluzzi, A. Vaccardi, *Catal. Today*, **140**, 112 (2008).

[42] H. Kuno, K. Takahashi, M. Shibagaki, K. Shimazaki, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **63**, 1943 (1990).

[43] H. Kuno, M. Shibagaki, K. Takahashi, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **64**, 312 (1991).

[44] H. Kuno, M. Shibagaki, K. Takahashi, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **66**, 1699 (1993).

[45] S. H. Liu, G. K. Chuah, S. Jaenicke, *J. Mol. Catal. A*, **220**, 267 (2004).

[46] M. Gliński, R. Wolski, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **73**, 21 (2004).

[47] T. Yamaguchi, J. W. Hightower, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4201 (1974).

[48] T. Yamaguchi, H. Shima, *Chem. Lett.*, **8**, 899 (1979).

[49] Y. Nakano, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Catal.*, **80**, 307 (1983).

[50] H. Shima, T. Yamaguchi, *J. Catal.*, **90**, 160 (1984).

5.11　酯化和酯基转移

5.11.1　酯化和酯基转移催化剂

酸和碱都可以催化酯化反应。固体酸如阳离子交换树脂主要用于酯化，而固体碱则是有用的酯基转移催化剂。

水合氧化锆是液相和气相中大量酸和醇的有效的酯化催化剂。[1]表 5.11.1 是气相酯化反应的结果。

表 5.11.1　水合氧化锆上气相酯化反应结果[a)]

项　目	反　应　物	温度/℃	转化率/%	选择性/%
1	COOH　　C_2H_5OH	200	100	100
2	COOH　　C_2H_5OH	200	100	100
3	COOH　　C_2H_5OH	215	100	91
4	COOH　　C_2H_5OH	200	99	98
5	COOH　　C_2H_5OH	250	100	60
6	COOH　　C_2H_5OH	200	100	100
7	COOH　　OH	250	100	78
8[b)]	CH_3COOH　　OH	150	37	100
9	COOH　　OH	215	100	87
10	COOH　　OH	200	96	97
11	COOH　　OH	215	80	94
12	COOH　　OH	200	31	100

续 表

项 目	反 应 物	温度/℃	转化率/%	选择性/%
13[c]	CH_3COOH 环己醇(—OH)	200	100	100
14[c]	丁酸(COOH) 环己醇(—OH)	200	34	98
15[c]	特戊酸(—COOH) 环己醇(—OH)	280	22	83
16	C_2H_5COOH 叔丁醇(—OH)	200	7	98

a) 催化剂 2.0 g；羧酸 0.1 mol·dm^{-3}在醇中；样品进料速度 10 cm^3·h^{-1}。
b) 醋酸：苄醇=2.5：1；样品进料速度 5 cm^3·h^{-1}。
c) 羧酸 0.1 mol·dm^{-3}；醇 0.5 mol·dm^{-3}在苯中。
引自 K. Takahashi, M. Shiragaki, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **62**, 2353 (1989), p. 2354, Table 1。

Hattori 等研究了一系列固体碱上乙酸乙酯与甲醇、2-丙醇和 *t*-丁醇的酯基转移反应。[2] MgO, CaO, SrO, BaO, KF/Al_2O_3和 KOH/ Al_2O_3上乙酸乙酯与甲醇和 2-丙醇反应的活性很高。碱土金属碳酸盐、ZrO_2、ZnO 和 γ-氧化铝无活性。La_2O_3对甲醇活性很高，但对 2-丙醇活性很低。碱土金属氧化物、KF/Al_2O_3和 KOH/Al_2O_3对乙酸乙酯和 *t*-丁醇的酯基转移反应活性比甲醇低一个数量级。对酯基转移反应，催化剂在空气中暴露后仍能保持活性，但会出现一个短暂的诱导期。红外光谱显示醇的吸附强于二氧化碳。

在微孔硅酸钛 ETS-10 上，醇类和醋酸的液相酰化反应能顺利进行。[3] 伯醇的酰化活性与交换的阳离子有关，其增加次序为 Li<Na<K<Ba～H～Rb～Cs。表 5.11.2 是 Na, K-ETS-10上醇与醋酸的酰化反应结果。伯醇比仲醇活性高。催化剂经三次循环仍保持高活性。ETS-10 对 2-苯乙醇与长链酸(辛酸、壬酸和葵酸)的酰化反应也有活性。

有碱性沸石存在时，研究了苯甲酸甲酯和对苯二甲酸二甲酯与乙二醇的酯基转移反应。[4] 反应中使用过量的乙二醇，并不断地将放出的甲醇移去。在苯甲酸甲酯和乙二醇反应中，纯 NaX 的苯甲酸甲酯转化率很高，得到的 2-羟基苯乙酯选择性很高。NaX 和 CsX 上分别负载 Na 和 Cs_2O 可增加转化率。在 Cs_2O/CsX 上苯甲酸酯转化率和选择性分别达 83.7%和 92.2%。453 K 时 NaX 上的对苯二甲酸二甲酯与乙二醇的酯基转移反应转化率很高，产物只有单酯，即对苯二甲酸-2-羟乙基酯。在 Cs_2O/CsX 上 453 K 时对苯二甲酸二甲酯与乙二醇酯基转移反应生成对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯，转化率为 94%，选择性为 59%。

表 5.11.2 Na, K-ETS-10 上各种醇与醋酸的酰化反应结果

项目	底 物	转化率/%	其他[a] /%	酰化选择性/%[b]
1	苯甲醇	97.2	1.2	98.7
2	2-苯乙醇	97.8	0.8	99.2

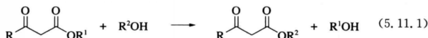
续　表

项目	底　物	转化率/%	其他/%	酰化选择性/%
3	第一次循环[c]	96.2	0.9	99.0
4	第二次循环[c]	94.2	0.7	99.2
5	第三次循环[c]	91.3	0.8	99.1
6	2-苯乙醇[d]	31.1	1.2	97.3
7	四氢糠醇	98.0	0.9	99.1
8	1-壬醇	91.5	0.1	99.8
9	1-十二烷醇	99.4	—	100
10	1-十二烷醇[d]	29.3	0.1	99.8
11	β-香茅醇	99.5	9.0	90.9
12	己-3-醇	87.2	4.3	95.1
13	环己醇	83.7	—	100
14	环己醇[d]	23.7	0.2	99.1
15	薄荷醇	70.3	—	100

反应条件：温度 120℃；底物 5 mmol；醋酸 4 mL；反应时间 8 h。
[a] 主要是 *C*-烷基化产物。
[b] 选择性=(mol%期望的产物/mol%转化率)×100。
[c] 催化剂对 2-苯乙醇酰化反应进行循环。
[d] 无催化剂。
引自 S. B. Waghmode, V. V. Thakur, A. Sudalai, S. Sivasanker, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3145 (2001), p. 3146, Table 2。

氨基功能化的 SBA-15 上二甲基丙二酸酯与各种醇的酯基转移已有报道。[5]

在固体碱上 β-酮酯和不同的醇发生酯基转移。催化剂包括锚定 TBD 的 MCM-41[6]、氨基功能化的硅胶[7,8]、焙烧的水滑石[9]和有 *t*-丁氧基离子的水滑石（Mg-Al-^{t}BuO$^-$）[10]。



(5.11.1)

表 5.11.3 给出的是 Mg-Al-^{t}BuO$^-$ 上的结果。[10]典型的实验中，在 10 mL 无水甲苯中加入 0.130 g(1 mmol)乙酰乙酸乙酯，0.134 g(1 mmol)肉桂醇和 25 mg 催化剂，在 363 K搅拌 2 h。一系列不同的伯醇、仲醇、不饱和醇、烯丙基醇、环醇和受阻醇都能得到很高的产率。[9]催化剂对普通的酯(第 3 和 13 项)也是有用的。转酰氨基反应的产率也很高(第 7 项)。Mg-Al-^{t}BuO$^-$ 催化剂的活性比再水合和焙烧水滑石高，直接合成的水滑石无活性。

表 5.11.3 含$^{t}BuO^{-}$离子的水滑石上β-酮酯的酯基转移反应

项目	底物(1)	底物(2)	时间/h	产物(3)	产率(3)[a]
1	O O OC_2H_5	OH	2	O O O Ph	74
2	O O OCH_3	OH	2	O O O	90
3	O OCH_3 OH	OH	3	O O OH	98
4	O O OC_2H_5	OH	2	O O O	97
5	O O OCH_3	OH	1.5	O O O	95
6	O O OCH_3	H_3CO OH	1	O O O OCH_3	96
7	O O OCH_3	NH_2	2	O O N H	95
8	O O OCH_3	OH	2	O O O	98
9	O O OC_2H_5	( )$_3$ OH	3	O O O ( )$_3$	97
10	O O OC_2H_5	( )$_6$ OH	2.5	O O O ( )$_6$	97
11	O O OCH_3	OH	2	O O O	90
12	O O OCH_3	( )$_4$ OH	2	O O O ( )$_4$	98 (97)[b]

续 表

项目	底物(1)	底物(2)	时间/h	产物(3)	产率(3)
13	O, OCH_3, OH	6, OH	2	O, O, 6, OH	92

a) 分离产率。

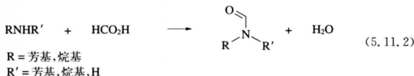
b) 6 次循环后产率。

引自 B. M. Choudary, M. L. Kantam, Ch. V. Reddy, S. Arangnatham, P. L. Santhi, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A*, **159**, 411 (2000), p. 413, Table 1。

Hagiwara 等报道了 N,N -二氨丙基氧化硅上 β -酮醇的酯基转移反应。例如，在该催化剂上乙酰乙酸甲酯和薄荷醇在二甲苯中回流 7 h，可得到 98%产物。[7] 2 -甲酯基戊酮与不同的醇的酯基转移反应产率也很高。[7]

α -卤代酯与芳香或脂肪醇的酯基转移反应可以在 723 K 的 $MgO - Al_2O_3$ 混合氧化物(焙烧水滑石)上进行，反应采用 Dean-Stark 仪器，在甲苯中回流。[9] 相应的酯产物的产率达到高和极高水平。例如，溴乙酸甲酯和苄醇在混合氧化物存在时反应 2 h，得到 88%产率的溴乙酸苄酯。[9]

有 ZnO 存在时，胺类与甲酸在无溶剂条件下发生 N -甲酰化反应，在温和条件下高产率地生成相应的甲酰胺。[11]



(5.11.2)

333 K 时苯胺(1 mmol)和甲酸(3 mmol)在 ZnO(0.04 g)上反应，在 10 min 内生成 99%产率的 N -甲酰苯胺。反应是化学选择性的。

5.11.2 碳酸烷基酯与酸和醇的反应

有 NaY 存在时，o -和 p -羟基苯甲酸与碳酸二甲酯 DMC 反应，化学选择地生成苯甲酸甲酯。[12] 不发生 O -烷基化反应。423 K 反应 15 h，由 o -羟基苯甲酸生成 93%分离产率的相应的甲酯。与此类似，在 NaY 上 438 K 时苯乙醇酸和苯月桂酸在 DMC 中选择性地生成相应的甲酯。

有 NaX 或 KX 存在时，433 K 时吲哚- 3 -乙酸和 DMC 选择性地生成甲酯(95%～96%分离产率)。[13] 在较高温度(453 K)反应时酯化和甲氧羰基反应同时发生，生成(N -甲氧羰基)吲哚- 3 -乙酸酯，分离产率达 97%～98%。吲哚- 3 -丙酸和吲哚- 3 -丁酸与 DMC 的反应与此类似。[13]

碳酸二苯酯是生产芳香聚碳酸酯的前驱体。在直接合成的水滑石上苯酚和碳酸二甲酯(DMC)的反应有报道。[14] 水滑石中间层中含有 NO_3^- 比普通焙烧水滑石活性高。433～453 K 反应 10 h，碳酸二苯酯产率为 14.7%，碳酸甲基苯基酯产率为 11.6%，还有 5.6%苯甲醚。TiO_2/SiO_2 上 DMC 和苯酚的气相酯基转移反应也有报道。[15]

中间层含$^tBuO^-$离子的水滑石存在时，353 K 下 DMC 和乙醇（1∶4）反应 7 h，DMC 转化率为 86.4%，碳酸二乙酯和碳酸乙基甲基酯选择性依次为 70.8%和 25.9%。[16]

对锂电池来说，碳酸二丙酯（DPC）是比 DMC 和碳酸二乙酯（DEC）更稳定和安全的电解质。Li 等采用负载 KNO_3的 MCM－48，由 DMC 和 1－丙醇合成了 DPC。[17]活性取决于焙烧温度和 KNO_3负载量，最高的 DMC 转化率和 DPC 选择性分别为 99.9%和 93.4%。

由碳酸二烷基酯和醇可以合成不对称碳酸烷基酯。有 CsF/α－Al_2O_3存在时，由 DEC 和醇类有效地合成不对称碳酸酯的工作已有报道。[18,19]由表 5.11.4 可见，不同的不对称碳酸烷基酯已被高产率和高选择性地合成。二醇也能与 DEC 反应。

表 5.11.4 CsF/α－Al_2O_3上碳酸二乙酯和各种醇的酯基转移[a]

醇[a]	产　物	反应时间/min	产率/%[b]
		30	98
		20 30[c] 90[d] 720[e]	99 98[c] 82[d] 14[e]
		15	99
		40 45[c]	99 97[c]
		25	98
		45	98

[a] 反应在 2 mmol 醇，33 mmol 碳酸二乙酯，0.1 g 催化剂，无溶剂，氮气气氛，403 K 下进行。

[b] 分离产率。

[c] 第二循环。

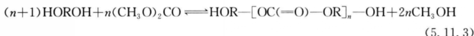
[d] 第三循环。

[e] 第四循环。

引自 J.-M. Clacens, D. Genuit, B. Veldurthy, G. Bergeret, L. Delmonte, A. Garcia-Ruiz, F. Figueras, *Appl. Catal. B*, **53**, 95 (2004), p. 99, Table 4。

MgO - La_2O_3混合氧化物[20]、负载二异丙胺的水滑石[21]、高比表面 MgO[22]和接枝 TBD 的 MCM - 41[23]对碳酸烷基酯和醇的酯基转移反应都有活性。

由 DMC 和己烷- 1,6 -二醇反应可合成聚碳酸酯二醇(PCDL),反应时有 KF/Al_2O_3存在,反应后抽真空。[24]



$$(n+1)HOROH+n(CH_3O)_2CO \rightleftharpoons HOR-[OC(=O)-OR]_n-OH+2nCH_3OH \quad (5.11.3)$$

Mn 为 1 006 的 PCDL 的产率为 96%。

有固体碱催化剂如 CaO 存在时,由甘油和 DMC 可合成碳酸甘油酯。[25] 1 173 K 焙烧的 CaO 活性最高。在 383 K 烘干过夜而未焙烧的 CaO 也有活性,368 K 和 DMC/甘油摩尔比=3.5 时反应 1.5 h 甘油转化率达 100%,选择性>95%。

5.11.3　碳酸烷基酯与胺反应

碳酸烷基酯和胺类反应可合成氨基甲酸酯。Vauthey 等报道有 γ - Al_2O_3存在时碳酸二甲酯与胺类如苯胺、1 -苯基乙胺和辛胺反应可高产率地合成氨基甲酸酯。[26]



$$RNH_2+(CH_3O)_2CO \longrightarrow RNHCOOCH_3+CH_3OH \quad (5.11.4)$$

反应需要大量的催化剂。

以接枝 TBD 的 MCM - 41 为催化剂,碳酸二乙酯和脂族胺反应生成氨基甲酸酯。[23]



$$RNH_2+(C_2H_5O)_2CO \longrightarrow RNHCOOC_2H_5+C_2H_5OH \quad (5.11.5)$$

产物的产率和选择性均很高,见表 5.11.5。N -乙酯基胍离子被认为是反应中间物。

表 5.11.5　有 TBD - MCM - 41 存在时由脂肪胺和碳酸二乙酯合成氨基甲酸酯

项目	反应物	产　物	产率/%	选择性/%
a	Ph NH_2	Ph N(H) C(=O) OEt	98	99
b	Ph NH_2	Ph N(H) C(=O) OEt	16 52[a]	98 97
c	Ph, Ph NH_2	—	0	0
d	Ph NH	Ph N C(=O) OEt	76	97
e	NH_2	N(H) C(=O) OEt	55	98

续 表

项目	反应物	产 物	产率/%	选择性/%
f	$PhCH_2CH_2NH_2$	$PhCH_2CH_2NHCOOEt$	82	97
g	$CH_3(CH_2)_3NH_2$	$CH_3(CH_2)_3NHCOOEt$	72	98
h	哌啶（NH）	N-COOEt 哌啶	90	98
i	$EtNHCH_2CH_2NH_2$	$EtNHCH_2CH_2NHCOOEt$	89	97
j	PhCH(OH)CH(CH_3)NH_2	5-Ph-4-甲基噁唑烷-2-酮（NH）	59[a]	86
k	PhCH(OH)CH(CH_3)NHCH_3	5-Ph-3,4-二甲基噁唑烷-2-酮	72[a]	87

反应条件：胺 10 mmol，碳酸二乙酯 20 mL，TBD-MCM-41 0.100 g，回流温度，15 h。
[a] TBD-MCM-41 0.200 g，24 h。
引自 S. Carloni, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, R. Maggi, G. Sartori, R. Sartorio, *J. Catal.*, **205**, 199 (2002), p. 203, Table 1。

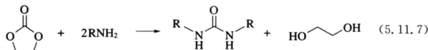
N,*N*-二苯脲和碳酸二苯酯反应生成 *N*-苯氨基甲酸苯酯。[27]



$$PhNHCONHPh + (PhO)_2C{=}O \longrightarrow 2PhNHCOOPh \quad (5.11.6)$$

固体碱如水滑石、Na-ZSM-5 和 Li_2O-MgO 在 423 K 可得到高产率的氨基甲酸酯（90%～95%）。硅胶也有高活性。

胺和碳酸亚乙酯反应生成 *N*,*N'*-取代脲。

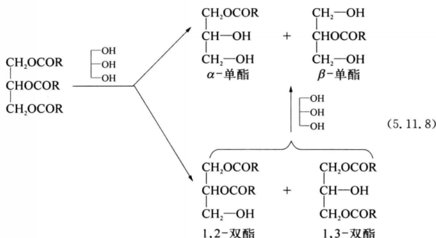


有 CaO 存在时，碳酸亚乙酯在 373 K 与丙胺和丁胺反应 3 h 生成相应的脲，产率分别为 68%和 78%。[28] 与此类似，碳酸亚乙酯与己胺和苄胺分别在 398 K 和 423 K 反应，产生的脲产率为 77%和 55%。

5.11.4 合成单酸甘油酯

由脂肪酸和甘油合成的可食用的表面活性单酯和双酯是食品、制药和化妆品工业的主要乳化剂。脂肪和油的甘油化是制备单和双甘油酯的重要方法。

Corma 等测定了固体碱如 Cs 交换 MCM-41，MgO 和 MgO-Al_2O_3混合氧化物（焙烧水滑石）对三油酸甘油酯和菜子油的甘油化性能。[29]其反应途径可用下式表示。



(5.11.8)

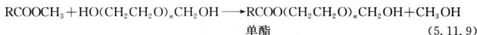
MgO 的结果最好，而 MgO-Al_2O_3混合氧化物对三油酸甘油酯的活性也很高。513 K 时反应 5 h 后三油酸甘油酯的转化率为 97%，单酯选择性为 73%。甘油的摩尔比必须过量(12∶1)，因为甘油在脂肪相中溶解度很低。在 MgO 和混合氧化物上，菜子油和甘油的酯基转移反应也能顺利进行。

经 823 K 真空焙烧的 K_2CO_3/Al_2O_3 对三油酸甘油酯和甘油的酯基转移反应也有活性。[30]反应的甘油/三油酸甘油酯摩尔比为 6，溶剂是 1,4-二噁烷，在 453 K 反应 5 h 后，单酯和双酯产率分别为 72%和 28%。

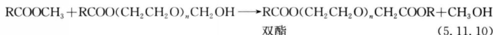
甘油和脂肪酸酯的酯基转移是另一种获得单甘油酯的方法。Bancquart 等研究了碱性金属氧化物如 MgO，CeO_2，La_2O_3和 ZnO 上甘油与硬脂酸甲酯通过酯基转移制备单甘油酯和双甘油酯。[31] MgO 是活性最高的催化剂。加入锂可进一步提高 MgO 的催化活性。[32]Corma 等研究了不同的固体碱催化剂上硬脂酸甲酯与甘油的酯基转移反应活性和选择性。[33]所有的催化剂均有很高的转化率(>95%)。活性次序为 KF/Al_2O_3>Al_2O_3-Li_2O(HT)>再水合水滑石=MgO>MgO-Al_2O_3(HT)。其中 Al_2O_3-Li_2O(HT)和 MgO-Al_2O_3(HT)是由水滑石焙烧制备的混合氧化物。由再水合水滑石得到的单甘油酯选择性最高(80%)。

5.11.5 合成聚氧乙二醇酯

聚氧乙二醇的脂肪酸单酯是有广泛用途的非离子型表面活性剂。脂肪酸甲酯与不同分子量的聚乙二醇可在固体碱催化剂上进行酯基转移。[33]



$$RCOOCH_3 + HO(CH_2CH_2O)_nCH_2OH \longrightarrow \underset{\text{单酯}}{RCOO(CH_2CH_2O)_nCH_2OH} + CH_3OH \quad (5.11.9)$$



$$RCOOCH_3 + RCOO(CH_2CH_2O)_nCH_2OH \longrightarrow \underset{\text{双酯}}{RCOO(CH_2CH_2O)_nCH_2COOR} + CH_3OH \quad (5.11.10)$$

MgO、焙烧和再水合水滑石以及由焙烧层状双氢氧化物$[Al_2Li(OH)_6]_2CO_3 \cdot nH_2O$制得的$Al_2O_3$-$Li_2O$混合氧化物都有很好的活性。在$Al_2O_3$-$Li_2O$上，由4∶1的PEG-600/MeO在493 K反应1 h，油酸甲酯(MeO)转化率达90%，单酯选择性达98%。

参考文献

[1] K. Takahashi, M. Shiragaki, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **62**, 2353 (1989).

[2] H. Hattori, M. Shima, H. Kabashima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 3507 (2000).

[3] S. B. Waghmode, V. V. Thakur, A. Sudalai, S. Sivasanker, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3145 (2001).

[4] S. Saravanamurgan, Sujandi, D.-S. Han, J.-B. Koo, S.-E. Park, *Catal. Commun.*, **9**, 158 (2008).

[5] U. Meyer, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A*, **178**, 159 (1999).

[6] M. L. Kantam, P. Sreekanth, *Catal. Lett.*, **77**, 241 (2001).

[7] H. Hagiwara, A. Koseki, K. Isobe, K. Shimizu, T. Hoshi, T. Suzuli, *Synlett.*, 2188 (2004).

[8] G. Sathicq, L. Musante, G. Romanelli, G. Pasquale, J. Autimo, H. Thomas, P. Vázquez, *Catal. Today*, **133-135**, 455 (2008).

[9] V. J. Bulbule, H. B. Borate, Y. S. Munot, V. H. Deshpande, S. P. Sawargave, A. G. Gaiwad, *J. Mol. Catal. A*, **276**, 158 (2007).

[10] B. M. Choudary, M. L. Kantam, Ch. V. Reddy, S. Arangnatham, P. L. Santhi, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A*, **159**, 411 (2000).

[11] M. Hosseini-Sarvari, H. Sharghi, *J. Org. Chem.*, **71**, 6652 (2006).

[12] M. Selva, P. Tundo, *J. Org. Chem.*, **71**, 1664 (2006).

[13] M. Selva, P. Tundo, D. Brunelli, A. Perosa, *Green Chem.*, **9**, 463 (2007).

[14] M. Fuming, P. Zhi, L. Guangxing, *Org. Process Res. Dev.*, **8**, 372 (2003).

[15] W. B. Kim, J. S. Lee, *J. Catal.*, **185**, 307 (1999).

[16] F. Mei, E. Chen, G. Li, A. Zhang, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **93**, 101 (2008).

[17] Y. Li, Y. Zhang, B. Xue, Y. Guo, *J. Mol. Catal. A*, **287**, 9 (2008).

[18] J.-M. Clacens, D. Genuit, B. Veldurthy, G. Bergeret, L. Delmonte, A. Garcia-Ruiz, F. Figueras, *Appl. Catal. B*, **53**, 95 (2004).

[19] B. Veldurthy, J.-M. Clacens, F. Figueras, *J. Catal.*, **229**, 237 (2005).

[20] B. Veldurthy, F. Figueras, *Chem. Commun.*, 734 (2004).

[21] M. L. Kantam, A. Ravindra, Ch. V. Reddy, B. Sreedhar, B. M. Choudary, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 569 (2006).
[22] M. L. Kantam, U. Pal, B. Sreedhar, B. M. Choudary, *Adv. Synth. Catal.*, **349**, 1671 (2007).
[23] S. Carloni, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, R. Maggi, G. Sartori, R. Sartorio, *J. Catal.*, **205**, 199 (2002).
[24] Y. X. Feng, N. Yin, Q. F. Li, J. W. Wang, M. Q. Kang, X. K. Wang, *Catal. Lett.*, **121**, 97 (2008).
[25] J. R. Ochoa-Gómez, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, B. Maestro-Madurga, A. Presquerra-Rodríquez, C. Ramírez-López, L. Lorenzo-Ibarreta, J. Torrecilla-Soria, M. Villarán-Velasco, *Appl. Catal. A*, **366**, 315 (2009).
[26] I. Vauthey, F. Valot, C. Gozzi, F. Fache, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 6347 (2000).
[27] S. P. Gupte, A. B. Shivarkar, R. V. Chaudhari, *Chem. Commun.*, 2620 (2001).
[28] S. Fujita, B. Bhanage, M. Arai, *Chem. Lett.*, **33**, 742 (2004).
[29] A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, *J. Catal.*, **173**, 315 (1998).
[30] T. Ebiura, T. Echizen, A. Ishikawa, K. Murai, T. Baba, *Appl. Catal. A*, **283**, 111 (2005).
[31] S. Bancquart, C. Vanhove, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A*, **218**, 1 (2001).
[32] J. Barrault, Y. Pouilloux, J. M. Clacens, C. Vanhove, S. Bancquart, *Catal. Today*, **75**, 171 (2002).
[33] A. Corma, S. B. A. Hamid, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal.*, **234**, 340 (2005).
[34] M. J. Climent, A. Corma, S. B. A. Hamid, S. Iborra, M. Mifsud, *Green Chem.*, **8**, 524 (2006).

5.12 液相氧化

固体碱以不同的方式参加液相氧化反应。Fraile 等在 2000 年曾发表过固体碱氧化反应的综述。[1]

5.12.1 分子氧氧化

弱酸性碳氢化合物如芴在 KF/Al_2O_3存在时室温下可被空气氧化。[2]芴和蒽酮在乙腈中反应 16 h,可氧化成芴酮(92%转化率)和蒽醌(100%转化率)。作者提出了碱催化剂抽取质子的反应机理。

Kaneda 等发现在直接合成的水滑石上酮类与分子氧和苯甲醛发生 Baeyer-Villiger 氧化反应。[3~6]表 5.12.1 列出了有水滑石[$Mg_{10}Al_2(OH)_{24}CO_3$]和苯甲醛存在时环酮类的氧化反应结果。无环酮也能发生 Baeyer-Villiger 氧化。例如 *p*-甲氧基苯乙酮几乎定量地转变成 *p*-甲氧基乙酸苯酯。[5]图 5.12.1 描述了所提出的水滑石上苯甲醛和氧的氧化反应机理。这里苯甲醛被分子氧氧化成过氧苯甲酸。水滑石催化从过氧苯甲酸到酮的氧转移,生成 Baeyer-Villiger 产物和苯甲酸。实际上,还可以用 *m*-氯过氧苯甲酸代替苯甲醛和氧。[5]

据报道,含 Fe 或 Cu 的水滑石类材料对 Baeyer-Villiger 氧化反应更为有效。[4] Fe 或 Cu 离子被认为促进了苯甲醛氧化到过苯甲酸这一步。

表 5.12.1 有和无水滑石存在时环酮和分子氧的 Baeyer-Villiger 氧化

底物	产物	反应时间/h	转化率，产率/%	
			$Mg_{10}Al_2(OH)_{24}CO_3$	无催化剂
		5	94，90(82)	45，40
		5	96，95	10，8
		24	65，61	痕量
		3	100，91(83)[a]	26，24
		5	100，定量(85)	43，43
		5	82，80	83，80
		3	100，93	77，74
		5	56，48	51，47
		3	63，53	50，49

反应条件：水滑石 0.025 g，酮 2 mmol，苯甲醛 12 mmol，1,2-二氯乙烷 20 mL，313 K。

[a] ^1H NMR 测出结构异构体 3-氧二环[3.2.1]辛-2-酮(6%)。

引自 K. Kaneda，S. Ueno，*ACS Symp. Ser.*，**638**，300 (1996)，p. 309，Table IV。

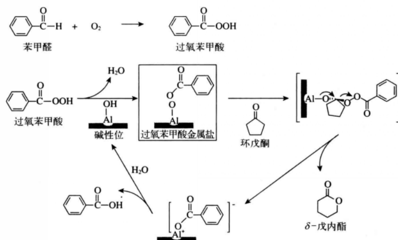


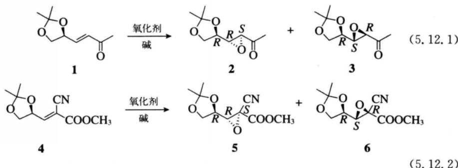
图 5.12.1　水滑石存在时环戊酮与分子氧和苯甲醛 Baeyer-Villiger 氧化反应历程图

引自 S. Ueno, K. Ebitani, A. Ookubo, K. Kaneda, *Appl. Surf. Sci.*, **121/122**, 366 (1997), p. 369, Scheme 1。

5.12.2　烯烃由烷基过氧化物环氧化

缺电子烯烃在 KF/Al_2O_3存在时可由^{t}BuOOH(TBHP)环氧化。[7,8]查耳酮和二亚苄基丙酮可迅速氧化成环氧化产物，而 2-环己烯-1-酮则在室温下在乙腈中以中等速率高产率地氧化。[7]异佛尔酮在甲苯中氧化成 96%产率的相应的环氧化物。[8]

Fraile 等将两个由 D-甘油醛衍生的具有电子抽取基团的手性烯烃在室温下环氧化。[9] TBHP-KF/Al_2O_3是有效的催化剂而且具有高选择性，可导致非对映过剩(de)。TBHP-KF/Al_2O_3在 24 h 内 **1** 和 **4** 转化率达 100%，非对映选择性很高，de 40%(**2** 是主要产物)和 de 50%(**5** 是主要产物)，无其他副产物。在 MgO-Al_2O_3混合氧化物(焙烧水滑石)上以 H_2O_2氧化 **1** 和 **4**，环氧化产物选择性较低。



再水合水滑石对 2-环己烯-1-酮被^{t}BuOOH 环氧化有活性。[10]室温下反应 6 h 环氧化产率为 87%。[10]

Choudary 等报道了在 MgO 上通过 Claisen-Schmidt 缩合和不对称环氧化反应合成手

性环氧化酮的工作(见 6.5.1 节)。[11]

5.12.3 烯烃由过氧化氢环氧化

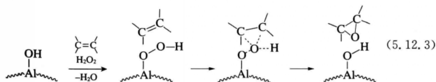
氧化铝对近乎无水条件下烯烃环氧化是一种有活性的、选择性好的和廉价的催化剂。[12~16]反应介质保持低水含量是必要条件，这是为了避免氧化铝催化环氧化物和过氧化氢分解。过氧化氢浓度为 60%时反应无活性。过氧化氢可以用在乙酸乙酯中的无水溶液，或者是采用 Dean-Stark 水分离装置在回流条件下原位干燥含水过氧化氢。表 5.12.2 列出了 Dean-Stark 条件下一系列烯烃环氧化反应结果。由 1-甲基环己烯和 2-甲基-2-庚烯得到的环氧化物产率偏低，是因为 Dean-Stark 阱中反应物的挥发和缩合。[12]

表 5.12.2 氧化铝催化的 Dean-Stark 条件下含水过氧化氢对烯烃的环氧化[a)]

烯 烃	时间/h	产率/%
α-蒎烯	4	69
γ-萜品烯	4	41[b)]
	22	40[c)]
3-蒈烯	3	87
柠檬烯	4	83[d)]
1-甲基环己烯	4	42
1-异丙基环己烯	4	79
1-叔丁基环己烯	4	91
2-甲基辛-2,7-二烯	3	80[e)]
2-甲基辛-2,7-二烯[f)]	3	79[e)]
2-甲基-2-庚烯	2	58
环辛烯	8	90

a) 反应试剂和条件：10 mmol 烯烃，1 mmol 二丁醚，0.50 g 氧化铝(Aldrich，弱酸性)，10 mL 乙酸乙酯，20 mmol 60% H_2O_2，用 Dean-Stark 阱在 N_2气氛下回流，GLC 分析。
b) 单环氧化物和 31%甲基异丙基苯。
c) 双环氧化物和 36%甲基异丙基苯。
d) 单和双环氧化物之和。
e) 只有 2,3-环氧化物。
f) 用 0.50 g 回收的氧化铝。
引自 M. C. A. van Vliet, D. Mandelli, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt, R. A. Sheldon, *Green Chem.*, **3**, 243 (2001), p. 244, Table 3。

有研究提出如下的有 Al—OOH 参与的反应方式。



氧化铝表面上的 Al^{IV}—OH 基团(Knözinger-Ratnasamy 模型，见 3.6.2 节)使 H_2O_2 活化，形成 AlOOH。[17]

$MgO-Al_2O_3$混合氧化物(焙烧水滑石)在 723 K 时对缺电子烯烃(α,β-不饱和化合物)环氧化有活性，例如查耳酮与含水过氧化氢的反应。[18]直接合成的水滑石对 α,β-不饱和酮与 H_2O_2的环氧化也有活性。[19,20]加入阳离子表面活性剂如十二烷基三甲基溴化铵可使环氧化加速进行。

层间含有ᵗBuO⁻或[$(CH_3)_2CH$]N⁻离子的水滑石对缺电子烯烃与 H_2O_2的环氧化反应活性非常高。[21,22]这类材料的活性比直接合成的和焙烧的水滑石要高得多。含ᵗBuO⁻的水滑石的主要结果列于表 5.12.3。[21]

表 5.12.3　含有ᵗBuO⁻离子水滑石催化的缺电子烯烃和 H_2O_2 的环氧化[a]

底　物	时间/min	产　物	产率/%[b]
$C_6H_5-CH=CH-C(=O)-C_6H_5$	10	$C_6H_5-\underset{O}{CH-CH}-C(=O)-C_6H_5$	100 93[c]
$H_3C-C_6H_4-CH=CH-C(=O)-C_6H_5$	30	$H_3C-C_6H_4-\underset{O}{CH-CH}-C(=O)-C_6H_5$	100
$H_3CO-C_6H_4-CH=CH-C(=O)-C_6H_5$	45	$H_3CO-C_6H_4-\underset{O}{CH-CH}-C(=O)-C_6H_5$	53
$Cl-C_6H_4-CH=CH-C(=O)-C_6H_5$	15	$Cl-C_6H_4-\underset{O}{CH-CH}-C_6H_5$	86
$O_2N-C_6H_4-CH=CH-C(=O)-C_6H_5$	10	$O_2N-C_6H_4-\underset{O}{CH-CH}-C(=O)-C_6H_5$	88
环己烯酮 (O=)	5[d]	环氧环己酮 (O=, O)	90
环戊烯酮 (O=)	5	环氧环戊酮 (O=, O)	94

[a] 反应条件：30% H_2O_2(0.35 mL)，1 mmol 底物，0.03 g 催化剂，甲醇溶液，室温。
[b] 由 ^1H NMR 测定的环氧化物产率。
[c] 分离产率。
[d] 反应在 273 K 进行，催化剂用量 0.005 g。
引自 B. M. Choudary, M. L. Kantam, Ch. V. Reddy, *Synlett.*, 1203 (1998), p. 1203, Table 1。

负载 $NaNO_3$ 的天然磷酸盐对 α,β-不饱和酮与 H_2O_2 的环氧化反应也有很好的活性。[23]

水滑石上有腈存在时未官能化的线性和环状烯烃如 1-辛烯和环己烯和 30% H_2O_2 在 333 K 反应 24 h 可氧化成相应的环氧化物,反应产率很高。[24]环氧化包括两个步骤:① 一个腈分子与 H_2O_2 反应形成过氧羟氧基亚胺酸;② 氧由过氧羟氧基亚胺酸转移至烯烃,见图 5.12.2。[25]水滑石被认为起碱的作用,促进了 OOH^- 生成和氧由过氧羟氧基亚胺酸转移到烯烃的反应步骤。

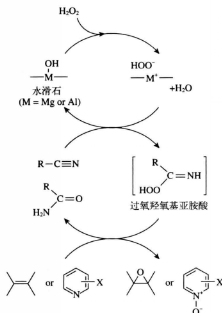


图 5.12.2 有水滑石存在时烯烃和吡啶与苄腈(乙腈)和过氧化氢的氧化反应过程

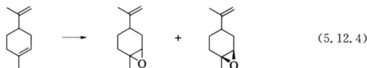
引自 K. Kaneda, K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, *Catal. Surv. Jpn.*, **4**, 31 (2000), p. 34, Scheme 2。

对不同腈氧化环己烯的反应,环己烯氧化物的产率次序为:苄腈>乙腈>丙腈。[24]另外,在苯乙烯环氧化的例子中,乙腈比苄腈更有效。[26]异丁酰胺可用以代替腈。[27]使用阴离子表面活性剂如十二烷基硫酸钠可显著地提高反应速率,这是由于增加了有机相(烯烃、腈)和水相(H_2O_2)的界面。[24]

苯乙烯环氧化反应中焙烧的水滑石比直接合成的水滑石效率更高,可能是因为在反应过程中与体系中的水形成了重构的水滑石。[26]事实上再水合的水滑石对环氧化反应是有活性的,曾经报道高比表面($466\ m^2 \cdot g^{-1}$)再水合水滑石对苯乙烯和 H_2O_2 环氧化反应活性非常高。有再水合水滑石和乙腈存在时,只要 30 min 苯乙烯就反应完了。[28]

微波辐照可显著地促进焙烧水滑石上烯烃被 H_2O_2 和乙腈环氧化。[29]例如,分别反应 1 和 3 min 环己烯和 1-己烯就能生成 100%产率的相应的环氧化物。

有焙烧的水滑石存在时,柠檬烯可被 H_2O_2 和苄腈氧化成柠檬烯环氧化物。[30]



(5.12.4)

采用 1,2-或 1,3-二氰基苯代替苄腈可以显著地提高转化率和选择性。338 K 下反应 24 h,柠檬烯转化率为 98%,柠檬烯环氧化物选择性为 74%。

载二异丙胺的水滑石在苄腈存在时对未官能化烯烃的环氧化反应有活性。[22]

层间有 $^tBuO^-$ 离子的水滑石对未官能化烯烃与 H_2O_2 和苄腈的环氧化反应活性要高得多,见表 5.12.4。[21]10 min 内苯乙烯就能转变成 100%产率的环氧苯乙烯。

表 5.12.4　含$^{t}BuO^{-}$离子的水滑石催化的末官能化烯烃与H_2O_2的环氧化[a)]

底　物	时间/min	产　物	产率/%[b)]
	10	O	100 90[c)]
	30	O	90
	15	O	100
	30	O	76
	15	O	60
H Ph Ph H	30	H Ph Ph O H	80
	15	O	90
	15	O	90

a) 反应条件：30%H_2O_2(2.4 mL)，4 mmol 底物，10.5 mmol 苄腈，0.01 g 催化剂，甲醇溶液，333 K。
b) ^{1}HNMR 测定环氧化物产率。
c) 分离产率。
引自 B. M. Choudary, M. L. Kantam, Ch. V. Reddy, *Synlett.*, 1203 (1998), p. 1204, Table 2。

用声化学制备的水滑石对一系列烯烃和α,β-不饱和酮与H_2O_2和乙腈的氧化反应有活性。[31]

5.12.4　H_2O_2的 Baeyer-Villiger 氧化反应

有焙烧水滑石类化合物形成的混合氧化物存在时，环己酮与H_2O_2(30%水溶液)和苄腈可进行 Baeyer-Villiger 氧化反应。[32] MgO-Al_2O_3和 MgO-Al_2O_3-SnO 是有效的催化剂。333 K 时反应 6 h，MgO-Al_2O_3-SnO 上ε-己内酯产率为 83%。

Llamas 等合成了各种氢氧化镁和氧化镁，用做环己酮 Baeyer-Villiger 氧化反应的催化剂，氧化剂为 30%H_2O_2水溶液和苄腈混合物。[33] 氢氧化物比相应的氧化物活性高。由硝酸盐沉淀得到的氢氧化镁活性最高。加入表面活性剂对反应有利，有十二烷基苯磺酸钠存在时，343 K 下反应 1.5 h，ε-己内酯产率为 100%。

氧化铝能催化环己酮与70%H_2O_2水溶液或无水H_2O_2的Baeyer-Villiger氧化。[34]反应在乙酸乙酯中进行，363 K下共沸蒸馏脱水，环己酮/氧化剂比例为1/4。在此条件下，转化率为53%，ε-己内酯选择性为88%。

5.12.5 硫醇、硫醚和吡啶氧化

Liu和Tong报道有碱性氧化铝存在时室温下硫醇在苯中很容易被空气氧化成二硫化物。[35]0.05 mol底物需用50 g Al_2O_3。



$$2R—SH + O_2 \longrightarrow R—S—S—R + H_2O \qquad (5.12.5)$$

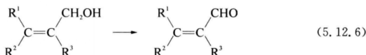
经干燥的水滑石对一系列硫醇(芳香的、脂肪的和环状的硫醇)在己烷中的空气氧化有活性，303 K时能得到产率很高甚至定量的相应的二硫化物。[36]

有含Ni^{2+}水滑石存在时硫醚被H_2O_2和乙腈氧化成亚砜。[37]反应产物是亚砜或砜或者两者都有，亚砜和砜是相继生成的。硫醚的氧化速率取决于硫原子的电子密度，$(n\text{-}C_3H_7)_2S > CH_3SPh > Ph_2S$。

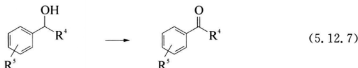
有再水合水滑石时，333 K下在乙腈溶液中硫芴被H_2O_2氧化成砜。[38]

5.12.6 醇由分子氧氧化

含Ru和Co离子的水滑石例如$Mg_6Al_2Ru_{0.5}(OH)_{16}CO_3$被报道在333 K时对烯丙基和苄基型醇的分子氧氧化有活性[39,40]，已提出了碱性羟基和Ru离子参与的反应机理。[39]



(5.12.6)

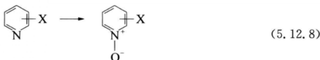


(5.12.7)

5.12.7 胺由过氧化氢氧化

在钛硅酸盐ETS-10上芳香胺被H_2O_2氧化成氧化偶氮苯。[41]甲醇中的苯胺在333 K反应6 h转变成氧化偶氮苯，产率达97%。

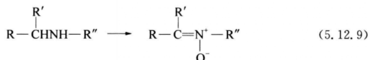
水滑石$[Mg_{10}Al_2(OH)_{24}CO_3]$可以将吡啶类化合物氧化成相应的吡啶*N*-氧化物，氧化剂是H_2O_2和苄腈的混合物。[42]反应机理与烯烃氧化相类似，见图5.12.2。



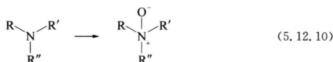
(5.12.8)

含有$^tBuO^-$离子的水滑石对回流条件下苄腈甲醇溶液中30%H_2O_2氧化仲胺和叔胺

生成硝酮和胺 N-氧化物的反应有活性(见表 5.12.5)。[43]



(5.12.9)



(5.12.10)

表 5.12.5　含$^{t}BuO^-$离子的水滑石催化的仲胺与H_2O_2的氧化反应

仲胺(a)	硝酮(b)	时间/h	产率/%[a]
N, H	N⁺, O⁻	5	85
N, H	N⁺, O⁻	5	88(82)[b]
Ph N Ph, H	Ph N⁺ Ph, O⁻	5	75
N, H	N⁺, O⁻	5	95
Ph N Ph, H	Ph N⁺ Ph, O⁻	5	92
N, H	N⁺, O⁻	5	92
N, H	N⁺, O⁻	5	90
N, H	N⁺, O⁻	3	72

[a] 分离产率。

[b] 五次循环后。

引自 B. M. Choudary, Ch. V. Reddy, B. V. Prakash, B. Bharahi, M. L. Kantam, *J. Mol. Catal. A*, **217**, 81 (2004), p. 83, Table 2。

参考文献

[1] M. Fraile, J. I. Garcia, J. A. Mayoral, *Catal. Today*, **57**, 3 (2000).
[2] D. Villemin, M. Ricard, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **52**, 255 (1994).
[3] K. Kaneda, S. Ueno, T. Imanaka, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 797 (1994).
[4] K. Kaneda, S. Ueno, T. Imanaka, *J. Mol. Catal. A*, **102**, 135 (1995).
[5] K. Kaneda, S. Ueno, *ACS Symp. Ser.*, **638**, 300 (1996).
[6] S. Ueno, K. Ebitani, A. Ookubo, K. Kaneda, *Appl. Surf. Sci.*, **121/122**, 366 (1997).
[7] V. K. Yadav, K. K. Kapoor, *Tetrahedron*, **52**, 3659 (1996).
[8] J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, F. Figueras, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 5995 (1996).
[9] J. M. Fraile, J. I. García, D. Marco, J. A. Mayoral, *Appl. Catal. A*, **207**, 239 (2001).
[10] J. Palomeque, J. Lopez, F. Figueras, *J. Catal.*, **211**, 150 (2002).
[11] B. M. Choudary, M. L. Kantam, K. V. S. Ranganath, K. Mahendar, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3396 (2004).
[12] M. C. A. van Vliet, D. Mandelli, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt, R. A. Sheldon, *Green Chem.*, **3**, 243 (2001).
[13] D. Mandelli, M. C. A. van Vliet, R. A. Sheldon, U. Schuchardt, *Appl. Catal. A*, **219**, 209 (2001).
[14] R. Rinardi, J. Sepúlveda, U. Schuchardt, *Adv. Synth. Catal.*, **346**, 281 (2004).
[15] R. Rinardi, U. Schuchardt, *J. Catal.*, **227**, 109 (2004).
[16] R. Rinardi, F. Y. Fujiwara, W. Hölderich, U. Schuchardt, *J. Catal.*, **244**, 92 (2006).
[17] J. M. De S. e Silva, F. S. Vinhado, D. Mamdelli, U. Schuchardt, R. Rinaldi, *J. Mol. Catal. A*, **252**, 186 (2006).
[18] C. Cativiela, F. Figueras, J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 4125 (1995).
[19] K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebtani, K. Kaneda, *J. Org. Chem.*, **65**, 6897 (2000).
[20] T. Honma, M. Nakajo, T. Mizugaki, K. Ebtani, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6229 (2002).
[21] B. M. Choudary, M. L. Kantam, Ch. V. Reddy, *Synlett.*, 1203 (1998).
[22] M. L. Kantam, A. Ravindra, Ch. V. Reddy, B. Sreedhar, B. M. Choudary, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 569 (2006).
[23] J. Fraile, J. García, J. A. Mayoral, S. Sebti, R. Tahir, *Green Chem.*, **3**, 271 (2001).
[24] S. Ueno, K. Yamaguchi, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.*, 295 (1998).
[25] K. Kaneda, K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, *Catal. Surv. Jpn.*, **4**, 31 (2000).
[26] I. Kirm, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. Sueiras, *Appl. Catal. A*, **272**, 175 (2004).
[27] K. Yamaguchi, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Org. Chem.*, **64**, 2966 (1999).
[28] R. J. Chimentão, S. Abelló, F. Medina, J. E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, *J. Catal.*, **252**, 249 (2007).
[29] U. R. Pillai, E. Sahle-Demessie, R. S. Varma, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 2909 (2002).
[30] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Luque, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A*, **216**, 257 (2001).

[31] U. Pillai, E. Sahle-Demessie, *Appl. Catal. A*, **261**, 69 (2004).

[32] C. Jiménea-Sanchidrián, J. M. Hidargo, R. Llamas, J. R. Ruiz, *Appl. Catal. A*, **312**, 86 (2006).

[33] R. Llamas, C. Jiménea-Sanchidrián, J. R. Ruiz, *Appl. Catal. B*, **72**, 18 (2007).

[34] R. A. Steffen, S. Teixeira, J. Sepulveda, R. Rinaldi, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A*, **287**, 41 (2008).

[35] K.-T. Liu, Y.-C. Tong, *Synthesis*, 669 (1978).

[36] M. Hirano, H. Minobe, S. Yakabe, T. Morimoto, *J. Chem. Res.* (S), 374 (1999).

[37] E. Dmitriu, C. Guimon, A. Cordoneanu, S. Casenave, T. Hulea, C. Chelaru, H. Martinez, V. Hulea, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **66**, 539 (2001).

[38] J. Palomeque, J.-M. Clacens, F. Figueras, *J. Catal.*, **211**, 103 (2002).

[39] K. Kaneda, T. Yamashita, T. Matsushita, K. Ebitani, *J. Org. Chem.*, **63**, 1750 (1998).

[40] T. Matsushita, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.*, 265 (1999).

[41] S. B. Waghmode, S. M. Sabne, S. Sivasanker, *Green Chem.*, **3**, 285 (2001).

[42] K. Yamaguchi, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *New J. Chem.*, **23**, 799 (1999).

[43] B. M. Choudary, Ch. V. Reddy, B. V. Prakash, B. Bharahi, M. L. Kantam, *J. Mol. Catal. A*, **217**, 81 (2004).

第六章

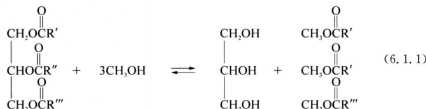
6

专用的固体碱催化剂

6.1 绿色化学固体碱催化剂

6.1.1 生物柴油合成

从植物油中得到的脂肪酸甲酯被认为是潜在的柴油燃料的补充剂，称作生物柴油。脂肪酸甲酯的制备需要在酸或碱催化剂存在下用甘油三酯与甲醇进行酯基转移反应。



(6.1.1)

均相的碱催化剂如氢氧化钠、甲醇钠被用于此反应。由于操作的原因，人们开发了诸多的多相催化剂。[1,2]第一个使用多相催化剂的工厂建在法国。[3,4]在其连续生产过程中，催化剂由锌和铝的混合氧化物组成。[4] McNeff 等介绍了一个连续生产生物柴油的系统（Mcgyan 过程）。[5]所使用的催化剂是多孔金属氧化物（氧化锆、氧化钛和氧化铝）。反应在高压（约 2 500 psi，1 psi=6 894.7 Pa——译者注。）和高温（573～723 K）下进行。以氧化钛为基础的催化剂在以豆油为原料的连续生产过程中转化率超过 96%，并可以保持 4 000 min 不失活，而且在使用包括海藻油和牛油在内的 25 种油脂为原料时转化率都可达 86%～95%。

许多研究者对植物油与甲醇的酯基转移反应进行过研究。表 6.1.1 列出了所涉及的催化剂和主要反应条件。

表 6.1.1 固体碱催化剂上生物柴油的合成

催化剂	醇/油比*	温度	时间/h	产率/%	备　注	参考文献
ETS-10	6	373 K	3	92		6
KNO_3/Al_2O_3 773 K 焙烧	15	回流	7	87		7
$MgO-Al_2O_3$ (Mg/Al=3.0)	15	回流	9	67（转化率）		8

续　表

催化剂	醇/油比	温度	时间/h	产率/%	备　注	参考文献
$MgO-Al_2O_3$ (Mg/Al=4)	0.88 g/2.0 g	453 K	1	92		9
$MgO-Al_2O_3$ (Mg/Al=2.3)	30	393 K	8	93	空气中焙烧即可再生	10
$MgO-Al_2O_3$ (Mg/Al=3)	6 菜子油	318 K	6	90.5		11
$K_2O/MgO-Al_2O_3$	45	373 K	9	87	第二循环为31%	12
KF(15 *wt*%)/ZnO 873 K焙烧	9	回流	9	87		13
KF(20 *wt*%)/ Al_2O_3	4 豆油 菜子油 葵花油	345 K	0.5	完全	微波辐照 四次循环稳定	14
KI/Al_2O_3 773 K焙烧	15	回流	8	96		15
$Na/NaOH/Al_2O_3$	9	333 K	2	94		16
$Li_2O-Al_2O_3$	15	回流	2	94	稍微失活 少量Li流失	17
$Ba(NO_3)_2/ZnO$ 873 K焙烧	12	回流	1	95.8	43.2%（第二循环）、可能Ba流失	18
$LiNO_3/ZnO$ 873 K焙烧	12	338 K	3	96	稳定性不尽如人意	19
K_2CO_3/Al_2O_3 873 K焙烧	25 葵花油	333 K	1	98.0	33.0%(第二循环) 6.6%(第三循环) K流失	20
Eu_2O_3/Al_2O_3	6	343 K	8	61.3	52.3%(第五循环)	21
MgO	55	403 K	7	83		22
MgO	4 葵花油	343 K	40 min	>98		23
MgO	36	533 K	10 min	完全	甲醇超临界流体中	24
$LiNO_3/MgO$ 873 K焙烧	6	333 K	40 min	>95		25
CaO	27	室温	24	>99	96%(第四循环) 74%(第五循环)	26
	6.0 家禽油	室温	6.0	>99		

续 表

催化剂	醇/油比	温度	时间/h	产率/%	备　注	参考文献
CaO	12	338 K	3	>95		27
CaO	13 葵花油	333 K	1.5	94	流失到液体中的Ca仍有活性	28
CaO	500 mL/50 mL	回流	2	90		29
Li 修饰 CaO	12 卡兰贾树油	338 K	8	94.9	油中含1.45%的脂肪酸	30
CaO/SBA-15	12 葵花油	333 K	5	95		31
	12 蓖麻油	333 K	1	65		
改性白云石	15	333 K	3	99.9		32
ZnO-CaO (Zn/Ca=4)	30 棕榈油	333 K	1	>99.4		33
CaO-La_2O_3 (Ca/La=3)	20	331 K	1	94.3		34
MgO-CaO	12 葵花油	333 K	3	92		35
CaO(16.5 *wt*%)/MgO	18 菜子油	337.7 K	3.5	92	三次循环活性保持	36
SrO	12	338 K	0.5	>94	十次循环活性保持	37
ZnO-La_2O_3 (La/Zn=3)	36	473 K	1	>95		38
负载 Sr 的水滑石	9	343 K	5	85		39

* 除特别标明外，指豆油。

Suppes 等报道了在一系列碱金属离子交换的沸石、含氧化钠或叠氮化钠的 NaX 以及碱金属离子交换的 ETS-10 上豆油与甲醇的酯基转移反应。[6] ETS-10 催化剂比 X 沸石要活泼得多，其原因是 ETS-10 具有更强的碱性和更大的孔。X 沸石上负载氧化钠和叠氮化钠可增加其活性，达到与 ETS-10 相近的水平。图 6.1.1 表示的是 373 K 时 ETS-10 催化剂上豆油和甲醇混合物(摩尔比 1∶6)的转化率曲线。3 h 内甲酯产率达到 92%，甘油单酯的浓度为 2%，甘油双酯的浓度为 4%。

由水滑石制备的 MgO-Al_2O_3 混合氧化物上进行家禽脂肪的酯基转移反应也有报道。[10] 再水合水滑石的活性没有混合氧化物高，表明反应并不一定需要层间 OH^- 离子。

Ebiura 等研究了经 823 K 真空加热处理的负载碱金属盐的氧化铝存在时三油精(三油酰

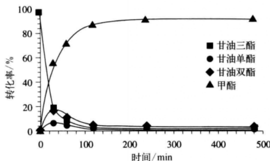


图 6.1.1　373 K 时 ETS－10 上豆油与甲醇反应曲线

引自 G. J. Suppes, M. A. Dasari, E. J. Dockocil, P. J. Mankidy, M. J. Goff, *Appl. Catal. A*, **257**, 213 (2004), p. 222, Fig. 6。

甘油酯，一种模型化合物)与甲醇的酯基转移反应。[40]所研究的催化剂中负载 K_2CO_3 的氧化铝活性最高，三油精和甲醇摩尔比为 1∶24.8 时油酸甲酯的产率为 94%，甘油产率为 89%。

催化活性物种流失到极性反应物中是一个非常重要的因素。ETS－10 对三醋精(三醋酸甘油酯)与甲醇的酯基转移反应也有活性。[41]但是反应却是在均相中进行，活性物种是 ETS－10 中 Na^+ 与甲醇反应所形成的甲醇钠。Liu 等报道了铵离子型阴离子交换树脂催化三醋精与甲醇的酯基转移反应。[42]他们并没有发现活性物种的分解，催化剂可重复使用，活性没有明显下降。

873 K 焙烧的负载了 K_2CO_3 的 Al_2O_3 对于葵花油与甲醇的酯基转移反应具有很高的活性。但是由于 K 流失到反应液中的情况很严重，第二次和第三次使用时活性下降明显。[19]与此类似，873 K 焙烧的负载了 CH_3COOK 的 $MgO-Al_2O_3$ 对于棕榈油与甲醇的酯基转移反应也表现出很高的活性，但在第二次反应时活性却显著下降，必须重新负载 K 化合物才能恢复活性。[12]在其他碱负载的金属氧化物催化剂上都观察到了碱性化合物的流失，反应的部分活性是由于流失的物种引起的。[25]

CaO 对于葵花油和豆油的酯基转移反应也非常活泼，可以重复使用且活性下降不明显。[27,28]当少量水(2.03%)存在时活性增加。[27]在反应液中 CaO 有一点溶解，对由于溶解物种所引起的均相反应进行过讨论。[28,29,43,44]虽然溶解的物质非常活泼，但它们对活性的贡献远低于多相活性位。[28]Kouzu 等研究了 CaO 存在时回流条件下豆油与甲醇的酯基转移反应，发现在反应过程中 CaO 转变为双甘油钙 $Ca(C_3H_7O_3)_2$。[44,45]独立制备的双甘油钙对酯基转移反应也有活性。这表明虽然开始时活性相是 CaO，但在反应过程中变成了双甘油钙。他们还发现双甘油钙比 CaO 更能经受空气中的暴露，因而可能是一个比 CaO 更好的催化剂。

另一方面，MgO 和 MgO－CaO 混合氧化物在反应条件下很稳定。[46]

6.1.2　合成碳酸二甲酯

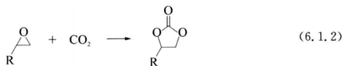
A. 由碳酸烯和甲醇合成碳酸二甲酯

碳酸二甲酯(DMC)是合成聚碳酸酯的重要中间体，也是一个有用的羰基化和甲基化

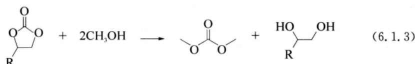
试剂。由于 DMC 无毒，因此它是有毒性、腐蚀性的光气、硫酸二甲酯或碘甲烷的有希望的替代品[47~49]，也是潜在的提高汽油辛烷值的添加剂。5.6 节和 5.11 节中提到了许多 DMC 烷基化和酯基转移反应的例子。DMC 与无定形氧化硅反应可生成四乙氧基硅烷（见6.4.4节）。

长期以来 DMC 是由甲醇与光气反应制备的。人们进行了大量的研究来寻找环境友好的非光气路线制备 DMC 的方法。用 Cu 或 Pd 催化剂由甲醇、一氧化碳和氧气制备 DMC 已工业化。

DMC 也可以通过甲醇与环状碳酸酯如碳酸亚乙酯和碳酸丙烯酯进行酯基转移得到。这些碳酸酯是由环氧乙烷或环氧丙烷与二氧化碳反应得到的。



(6.1.2)



(6.1.3)

酸和碱都可催化酯基转移反应（见 6.1.2 节），报道称碱催化剂更有效。[50]然而，均相碱催化剂如碱金属醇盐和三烷基胺存在的问题是产物分离以及催化剂重复利用困难，固体碱催化剂随之开始受到重视。于是出现了非常多的利用多相催化剂进行酯基转移的研究。

Tatsumi 等报道 K^+ 交换的 TS-1 存在时回流条件（甲醇/EC=4）下反应 3 h 碳酸亚乙酯（EC）的转化率为 68%，DMC 的产率为 57%。[51]在同样条件下，Mg/Al 比为 2.5 的合成水滑石上 EC 转化率为 70%，DMC 产率为 58%。[52]

423 K 间歇反应器中有 MgO 存在时，甲醇/EC 比为 8 的反应体系 4 h 内可得到 60.1%的DMC 产率，选择性为 73%。[53]在 CO_2压力为 8 MPa 时，产率和选择性分别增加至 66.1%和 100%。这说明 CO_2可防止 EC 分解为 CO_2和乙烯。在 MgO 和 CO_2存在时碳酸丙烯酯（PC）和甲醇反应的转化率为 28.0%，DMC 和 1,2-丙二醇的选择性为 100%。CaO 对此反应也具有活性和选择性。Bhanage 等也报道含 Mg 的蒙脱石对 PC 和甲醇合成 DMC 反应有活性。[54]

有报道研究了流动条件下 MgO-CeO_2 混合氧化物对 EC 和甲醇反应的催化活性。[55,56]活性与混合氧化物的组成有关，MgO-CeO_2（CeO_2占 24.4%）活性最高。[55]423 K 时 DMC 的选择性为 95%，产率为 64%。

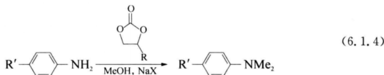
有报道研究了 373 K 时流动反应器中一系列带季胺或叔铵离子的阴离子交换树脂上碳酸亚乙酯和甲醇（4∶1）的酯基转移反应。[50]键合了二甲胺功能基团的丙烯酸-二乙烯基苯聚合物 Amberlite IRA-68 上碳酸亚乙酯的转化率达 58%，接近平衡值，估计选择性为 98%。Amberlyst A-21（一种键合了二氨甲基功能基团的大孔树脂）上得到类似的结果。Amberlite IRA-68 活性可维持 1 000 h。[50]还研究了浆态床中带二乙胺或三甲基氢氧化

铵功能基团的阴离子交换树脂上的该酯基转移反应。[57,58]反应对于 EC 为准一级反应，反应活化能为 85.8 kJ・mol^{-1}。[57]

Wei 等发现由 $CaCO_3$ 高温分解制备的 CaO 是间歇反应体系中由甲醇和 PC 合成 DMC 的有效催化剂。[59] 293 K 时 30 min 内达到平衡。由于这种方法制备的 CaO 为超细粉末，很难过滤及重复使用，他们通过在 1 173 K 氮气气氛中焙烧线性酚醛树脂、环六亚甲基四胺和 $CaCO_3$ 混合物(重量比 5：1：5)制备了一种 CaO-碳复合物(CaO/C)。该复合物对酯基转移有活性，由于存在扩散阻力其活性要低于 CaO。323 K 时甲醇和 PC(4：1)反应 45 min 内达到平衡(DMC 产率为 45%)。CaO-ZrO_2 固溶体(CaO 占 10～30 mol%)对甲醇和 PC 合成 DMC 也表现出稳定的活性。[60]使用精馏反应器，PC 转化率>95%，并可维持 250 h 以上。

Feng 等在流动反应器内 EC 和甲醇的反应中使用接枝了叔胺基团的 MCM-41。[61] 393 K 时催化剂表现出很好的活性和极佳的稳定性，反应 110 h 未观察到活性下降。

由于 DMC 是一个很好的芳香胺甲基化试剂(见 5.7.6 节)，芳香胺的 *N*-甲基化可以在碱金属交换的沸石上由 EC、甲醇和芳香胺反应实现。[62]



(6.1.4)

NaX 和 KX 是最有效的催化剂。453 K 时苯胺、EC 和甲醇(过量)在 NaX 上反应 16 h 就可得到高选择性和高产率(89%)的 *N*,*N*-二甲基苯胺。芳香胺不能被甲醇甲基化，说明由碳酸亚乙酯和甲醇反应形成的 DMC 充当了甲基化试剂。

B. 由环氧化物、CO_2 和甲醇一步合成碳酸二甲酯

由于 MgO 对于环氧乙烷和 CO_2 反应形成 EC 的反应(6.1.2 式)也有活性，就可以尝试由环氧乙烷、CO_2 和甲醇一步合成 DMC。423 K 在 MgO 存在时可得到高的环氧乙烷转化率(96.1%)。[53]产物以环氧乙烷为基准的产率是 DMC(28.0%)、乙二醇(26.3%)、EC(31.4%)和乙二醇单甲醚(36.7%)。DMC 也可以在同样的条件下由环氧丙烷、CO_2 和甲醇反应得到。产物为 DMC(13.6%)、丙二醇(14.8%)、PC(14.4%)、1-甲氧基-2-丙醇(21.6%)和 2-甲氧基-1-丙醇(29.9%)。

Chang 等报道 773 K 焙烧的 KI/ZnO 和 KI+K_2CO_3/ZnO 对于由环氧乙烷(或环氧丙烷)、甲醇和超临界 CO_2 一步制备 DMC 的反应有很高的活性。[63] 423 K 时 KI(3 mmol・g^{-1})+K_2CO_3(1 mmol・g^{-1})/ZnO 上环氧乙烷、甲醇和超临界 CO_2(16.5 MPa)反应 2 h，环氧乙烷的转化率为 98.2%，产物以环氧乙烷为基准的产率是 DMC 为 68.6%，乙二醇为 71.9%和 EC 为 28.0%。

Jiang 和 Yang 报道了负载 KCl 和 K_2CO_3[30 *wt*%，K_2CO_3/KCl=1(*wt*/*wt*)]的 MgO 经 873 K 焙烧后，对于由环氧丙烷、CO_2 和甲醇一步合成 DMC 的反应具有很高的活性和选择性。[64] 433 K 时环氧丙烷转化率为 100%，产物有 DMC(46.2%)、丙二醇(50.1%)、

PC(1.23%)和甲氧基丙醇(2.47%)。高活性源于催化剂高的碱强度($H_{-}>27$)。

胆碱氢氧化物$[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH]^+OH^-$,负载在 MgO 上对于由环氧丙烷、$CO_2$和甲醇一步合成 DMC 的反应也有活性。[65] 393 K,CO_2压力为 2.5 MPa,甲醇/环氧丙烷=20 时,反应 6 h 环氧丙烷转化率达 98%,DMC 的选择性和产率分别为 67%和 65%。

C. 直接合成碳酸二甲酯

利用 ZrO_2,CeO_2和 ZrO_2-CeO_2混合氧化物作为催化剂,可以由甲醇和二氧化碳直接高选择性地合成碳酸二甲酯。[66~69]



$$2CH_3OH + CO_2 \longrightarrow (CH_3O)_2C{=}O + H_2O \qquad (6.1.5)$$

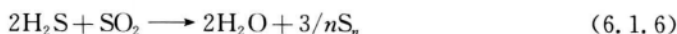
在 ZrO_2上 443 K 甲醇 : CO_2 = 192 mmol : 200 mmol 时,用 0.5 g 催化剂可得到 0.36 mmol DMC。[66]在 ZrO_2上负载 H_3PO_4再 673 K 焙烧可提高催化活性。[67] 423 K 时 H_3PO_4/ZrO_2(P/Zr=0.025)上形成的 DMC 量比 ZrO_2上的高四倍。[67]根据红外的研究结果作者提出了一个 CO_2 与 ZrO_2 表面甲氧基反应形成碳酸甲酯物种的机理(见 3.2.3 节)。[67]

CeO_2比 ZrO_2 或 H_3PO_4/ZrO_2 更活泼。[68] ZrO_2-CeO_2 混合氧化物的活性远高于 CeO_2。[69] 1 273 K 焙烧的混合氧化物(Ce/Zr=0.25)在 383 K 时反应 2 h 和 16 h 分别生成 0.88 和 1.1 mmol 的 DMC。DMC 形成的量随 CO_2压力增加而增加,直至 1.6 mmol。

直接合成方法的缺点是 DMC 形成受低平衡转化率(443 K 时约 1%)的限制。[66]

6.1.3 H_2S 和 SO_2 反应

多年来 Claus 过程被广泛用于回收炼油过程产生的酸性气体中的硫。在 Claus 过程中一部分 H_2S 首先被转化成 SO_2,然后 SO_2去氧化剩余的 H_2S。



$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow 2H_2O + 3/nS_n \qquad (6.1.6)$$

该过程通常使用活性氧化铝作为催化剂。沸石作为模型催化剂也已被研究。Zotin 和 Faro 制备了不同晶体结构的氧化铝(γ,η和 χ)并控制了杂质(Na 和硫酸盐)的量。[70]除了 Na 含量为 3.9 *wt*%的样品,氧化铝的催化活性与 373 K 用 SO_2化学吸附量测得的碱性位密度呈线性关系。

对表面上 H_2S 和 SO_2的吸附态以及相互作用已进行了大量的光谱研究,以阐明反应的机理。

有研究用 IR 结合 UV/Vis 光谱跟踪 H_2S 在八面沸石上的吸附。[71,72] NaX 上吸附的第一批分子完全分解并在 NaX 上形成 S^{2-} 离子(250 nm)+OH(3 635 cm^{-1})。



$$H_2S \longrightarrow 2H^+ + S^{2-} \qquad (6.1.7)$$

随后的 H_2S 发生解离吸附形成 $Na^+(SH^-)$(S—H:2 560 cm^{-1})和 OH(3 650 cm^{-1}和 3 580 cm^{-1})。一些新形成的 OH 基团表现出 Brønsted 酸性。



$$H_2S + Na^+ \longrightarrow H^+ + Na^+(SH^-) \qquad (6.1.8)$$

H_2S解离吸附的程度取决于八面沸石的Si/Al比。[71]解离吸附只发生在富铝的八面沸石上，Y沸石(Si/Al>2.5)上不发生解离吸附。

对于Al_2O_3上SO_2的吸附，SO_2吸附在碱性的O^{2-}位，给出1 060 cm^{-1}附近的吸收谱带，归结为单齿形式的亚硫酸盐物种。[73]此归属被许多工作认同。[74~76]另一方面，Karge等则提出极有可能这样的IR谱带是由于在Al_2O_3或沸石上形成了HSO_3^-物种。[78]

吸收谱带为1 060 cm^{-1}的物种很容易与气相H_2S反应，甚至在室温下就可进行。[77,78] Raman光谱显示在151 cm^{-1}，220 cm^{-1}和480 cm^{-1}出现了S_8物种的特征峰。[77]

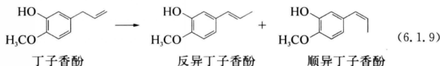
Karge等利用UV - Vis结合IR光谱还研究了八面沸石上SO_2和H_2S的相互作用。[72] H_2S与预先吸附的SO_2作用形成了$S_2O_4^{2-}$，S_2^{2-}，$c-S_8$和多聚态硫(作为中间物和产物)。当预先吸附的H_2S暴露在SO_2中时也观察到了相同的吸附谱带。

6.1.4　精细化学品的绿色合成

在有机合成中使用固体碱的优点在前言中已作过介绍(见1.1节)。在这一节中将给出一些固体碱上合成反应的实例。在第五章和本章其他章节中可以找到更多的例子。

A. 异构化反应合成异丁子香酚、茴香脑和异黄樟脑

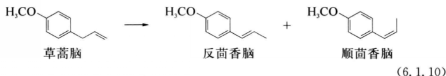
异丁子香酚可用于药物，也是香水的花香成分，它可以通过丁子香酚的异构化得到。异构化反应通常在KOH的醇溶液均相介质中进行。Kishore和Kannan报道了在合成水滑石上进行丁子香酚异构化制备异丁子香酚。[79,80]



丁子香酚　　反异丁子香酚　　顺异丁子香酚　　(6.1.9)

在众多类水滑石材料中，MgAl和NiAl组合活性较高。含Mg，Ni和Al的三元水滑石活性更高，473 K时转化率达到94%，顺/反比例为16/84。焙烧水滑石的活性较低。

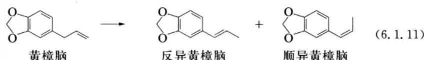
茴香脑在酒精饮料和口腔卫生产品中有用途，可以通过草蒿脑异构化来制备。异构化反应可以由碱金属氢氧化物水溶液催化。Kishore和Kannan报道合成的MgAl，NiAl和MgNiAl类水滑石材料对于草蒿脑异构化制备茴香脑的反应也有活性。[81] MgNiAl水滑石[(Mg+Ni)/Al=4，Mg/Ni=3]上当反应物：催化剂质量比为10：1时，473 K反应6 h草蒿脑的转化率达到99%，顺/反比例为15/85。水滑石焙烧后催化活性丧失。



(6.1.10)

与Kishore和Kannan的工作[81]相反，Srivastava等报道此反应可被由焙烧水滑石制备的MgO - Al_2O_3混合氧化物催化。[82] 491 K(回流)时转化率达98%，选择性为100%。Cs交换的X型沸石和KOH/Al_2O_3也对此反应有活性。[82]

异黄樟脑可用于香料工业，通过黄樟脑异构化得到。用于异构化反应的催化剂为KOH醇溶液或过渡金属复合物。合成水滑石对黄樟脑异构化制备异黄樟脑的反应有活性。[79,83] 473 K反应1 h转化率>95%，顺/反比值约为1/9。

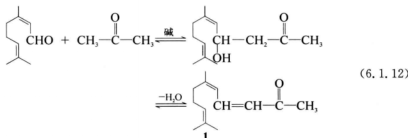


(6.1.11)

黄樟脑异构化制备异黄樟脑的反应393 K时能在$Na/NaOH/Al_2O_3$上顺利进行。[84]

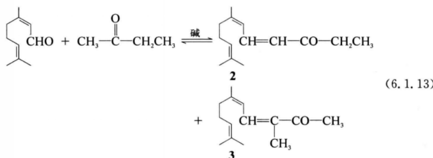
B. 合成假紫罗兰酮

紫罗兰酮和甲基紫罗兰酮是香料和香精工业中重要的中间体。紫罗兰酮和甲基紫罗兰酮可分别通过假紫罗兰酮和甲基假紫罗兰酮的酸催化环化来制备。假紫罗兰酮**1**由柠檬醛和丙酮的醛醇缩合来制备。假紫罗兰酮也是合成维生素A的中间体。



(6.1.12)

柠檬醛与甲乙酮反应得到甲基假紫罗兰酮。当柠檬醛的醛基与甲乙酮的甲基反应，得到甲基假紫罗兰酮**2**，而当它与甲乙酮的亚甲基反应，则形成异甲基假紫罗兰酮**3**。



(6.1.13)

一些研究小组报道了由柠檬醛和丙酮(甲乙酮)缩合来合成假紫罗兰酮(甲基假紫罗兰酮)。丙酮/柠檬醛比和反应温度是合成的关键。

有报道称在碱性氧化铝上回流条件下柠檬醛和丙酮反应4 h就可以得到高产率的假紫罗兰酮[85]，然而合成需要相当多的氧化铝。

负载Na^+的MgO对柠檬醛的缩合反应具有活性。[86] 323 K、丙酮/柠檬醛比为25和催化剂/柠檬醛重量比为0.4时，假紫罗兰酮的产率可达100%。

Nada Pérez 等详细研究了 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物(焙烧水滑石)的催化活性。[87] 333 K 老化和 723 K 焙烧的 Mg/Al=4 的水滑石样品的催化活性和假紫罗兰酮产率最高。在丙酮/柠檬醛摩尔比为 1 以及催化剂量为 5 *wt*%(相对于反应物总量)时,可得到约 60% 产率的假紫罗兰酮,选择性为 60%～80%。

Roelofs 等研究了再水合水滑石上进行的此反应。[88,89] 当丙酮中柠檬醛的量为 1 *wt*% 时,丙酮自缩合和丙酮-柠檬醛缩合反应同时发生。273 K 时反应 24 h 有 65%柠檬醛转化,假紫罗兰酮的选择性为 90%。当柠檬醛的含量提高到 10 *wt*%(丙酮/柠檬醛=20)时,反应不发生,表明柠檬醛有很强的抑制作用。293 K 时进行柠檬醛和甲乙酮反应,24 h 后甲基假紫罗兰酮的产率为 76%。[89]

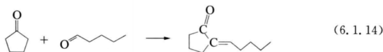
Climent 等在酸催化剂(HY 和 β 沸石)、酸-碱催化剂(无定形磷酸铝)和碱性催化剂如 AlPON,MgO 和焙烧水滑石上进行了该反应。[90] 只有 MgO 和焙烧水滑石表现出较好的活性,焙烧水滑石的选择性要比 MgO 高。焙烧水滑石经再水合(36%水)后催化活性提高。柠檬醛的抑制作用可通过提高反应温度来克服。因此,在 333 K 低摩尔比(2.4)时,使用相对于柠檬醛 40 *wt*%的催化剂反应 1 h 可高选择性(99%)和高产率(98%)地得到假紫罗兰酮。同样的催化剂对柠檬醛与甲乙酮的缩合反应也有活性。[91] 357 K 酮/柠檬醛比为 14 时得到的甲基假紫罗兰酮产率为 96%,其中正和异甲基假紫罗兰酮的比为 2.3。

再水合水滑石的制备方法对其性能有极大的影响。超声条件下沉淀得到的水滑石晶粒较小,比表面较大($284\ m^2\cdot g^{-1}$)。[92] 由超声得到的样品经再水合后在 333 K 丙酮/柠檬醛=2.8 时反应 15 min 转化率即达 96%,选择性为 99%。

Abelló 等研究了再水合方法对催化活性的影响。[93,94] 在液相中再水合要比气相中更有效。在液相中再水合,样品的比表面和催化活性取决于搅拌速度和再水合时间。液相中再水合样品的比表面可高达 $400\ m^2\cdot g^{-1}$。[93] 333 K 柠檬醛和丙酮(4.4∶1)反应 1 h 后柠檬醛的转化率即达 99.9%,反应选择性为 100%。但是再水合水滑石不能重复利用,因为其会吸附有机分子而失活。通过 723 K 焙烧后再水合的方法进行再生可恢复大部分活性。[94]

C. 合成 2-亚戊基环戊酮

环戊酮与戊醛的醛醇缩合形成 2-亚戊基环戊酮,它是香水成分的一个前驱体。

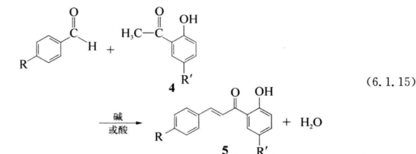


(6.1.14)

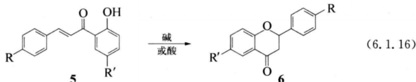
反应在 403 K 间歇反应器中各种酸性和碱性催化剂作用下进行。[95] 在所研究的催化剂中,ZrPON 活性最好。反应 2 h 戊醛的转化率达到 94%,交叉缩合产物的选择性为 72%。

D. 合成黄烷酮

黄烷酮是一个合成许多精细化学品和药物产品的常用中间体。一般的合成路线为苯甲醛和 2-羟基乙酰苯 **4** 通过 Claisen-Schmidt 缩合形成 2′-羟基查耳酮 **5**,随后该中间体异构化生成黄烷酮 **6**。



(6.1.15)



(6.1.16)

Climent 等研究了焙烧水滑石(Mg/Al=3)得到的 MgO - Al_2O_3混合氧化物上无溶剂条件下进行的该缩合反应。[96]在该反应条件下查耳酮发生异构化形成黄烷酮。在 423 K 空气气氛下进行 2-羟基乙酰苯和苯甲醛(R=R′=H)反应，总转化率为 78%，查耳酮和黄烷酮的产率分别为 50%和 28%。由于暴露在空气中，一些苯甲醛会被氧化成苯甲酸。393 K 氩气气氛下反应 22 h 转化率达到 97%。含取代基团的起始物(R=H，R′=OCH_3；R=NO_2，Cl 或 OCH_3；R′=H)的反应也有报道。

如果反应以 MgO 作催化剂，以 DMSO 为溶剂，443 K 反应 1.5 h 查耳酮和黄烷酮的产率分别为 54%和 24%。[97]高比表面 MgO(590 $m^2 \cdot g^{-1}$)对该反应非常有效。[98]当反应在乙醇或 DMSO 中进行 12 h，苯甲醛的转化率为 100%，黄烷酮的产率分别为 90%和 100%。

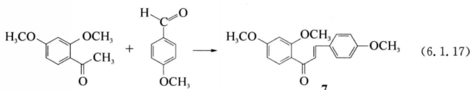
氨基功能化的介孔氧化硅对黄烷酮的合成也有活性。[99~101]表 6.1.2 列出了无溶剂条件下氨丙基功能化的 SBA-15 上含不同取代基的起始物的反应结果。[99]

表 6.1.2 氨丙基功能化的 SBA-15 上含不同取代基的苯甲醛与 2′-羟基乙酰苯的反应

R	R′	4 的转化率/%	5 的选择性/%	6 的选择性/%
H	H	92	31	69
H	NO_2	66	14	86
H	Cl	83	27	73
H	CH_3O	87	39	61
CH_3O	H	89	16	84
Cl	H	92	25	75
CH_3O	CH_3O	84	18	82

反应条件：413 K，8 h。
引自 X. Wang，S. Cheng，*Catal. Commun.*，7，689 (2006)，p. 693，Table 4。

美托查酮(2,4,4′-三甲氧基查耳酮)7 由于具有利尿和利胆的特性而引起药物界的兴趣。

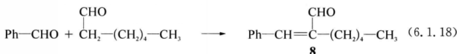


(6.1.17)

由氢氧化物制备的 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物对于该反应有活性。443 K 空气气氛中反应 20 h 美托查酮的产率为 85%。[96]再水合水滑石对此缩合反应活性更高。408 K 反应 4 h 产率为 90%，选择性为 99%。[102]

E. 合成素馨醛(α-戊基肉桂醛)

素馨醛 **8** 被用于制造香水和香精。传统的制备方法是由苯甲醛和庚醛反应来合成。



(6.1.18)

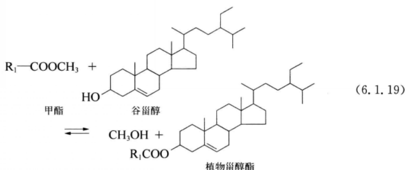
Climent 等研究了各种催化剂如酸性沸石、Al-MCM-41 和无定形磷酸铝上进行的该缩合反应。[103]拥有弱酸性位和弱碱性位的无定形磷酸铝活性最好。当催化剂与 Na^+ 交换后活性下降。从这些事实作者得出结论：反应同时需要酸性位和碱性位。弱酸性位的作用是通过质子化羰基活化苯甲醛，随后进攻弱碱性位上产生的烯醇化庚醛（见图 1.4.2）。413 K 苯甲醛/庚醛=5 时反应 1 h 庚醛即完全转化。素馨醛的选择性约为 80%，剩余的是庚醛的自缩合产物。

具有类滑石结构的有机硅酸镁（MOS）对于素馨醛的合成也有活性。[104] 398 K 反应 8 h 庚醛的转化率为 99%，素馨醛的选择性为 80%～82%。

还有报道研究了 MgO[105]、负载 MgO 的 Al-MCM-41[105]、合成和焙烧的水滑石[106,107]以及 $KLaO_2$/MCM-41[108]上素馨醛的合成。

F. 合成植物甾醇酯

植物甾醇酯在食品工业和化妆品工业中十分有用，它可以通过酯化或酯基转移反应制备。在固体碱如 MgO，ZnO 和 La_2O_3存在时 β-谷甾醇与十二烷基酸甲酯进行酯基转移反应可合成植物甾醇酯。[109,110]



(6.1.19)

有自燃烧方法制备的 La_2O_3 存在时，513 K 反应 3 h 植物甾醇酯的产率超过 90%，选择性为 96%。[105] 对此反应起作用的碱性位是 La_2O_3 表面的单齿碳酸盐物种。酸性位的存在会产生谷甾醇脱水副反应。

参考文献

[1] Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, J. Kim, W. J. M. Fernando, *Appl. Catal. B*, **363**, 1 (2009).

[2] R. Jothiramalingen, M. K. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 6162 (2009).

[3] *Chem. Eng.*, October 2004, p. 13.

[4] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J. A. Chodorge, *Catal. Today*, **106**, 190 (2005).

[5] C. W. McNeff, L. C. McNeff, B. Yan, D. T. Nowlan, M. Rasmussen, A. E. Gyberg, B. J. Krohn, R. L. Fedie, T. R. Hoye, *Appl. Catal. A*, **341**, 39 (2008).

[6] G. J. Suppes, M. A. Dasari, E. J. Dockocil, P. J. Mankidy, M. J. Goff, *Appl. Catal. A*, **257**, 213 (2004).

[7] W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Appl. Catal. A*, **300**, 67 (2006).

[8] W. Xie, H. Peng, L. Chen, *J. Mol. Catal. A*, **246**, 24 (2006).

[9] M. Di Serio, M. Ledda, M. Cezzolino, G. Minutillo, R. Tesser, S. Santacesaria, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3009 (2006).

[10] Y. Liu, E. Lotero, J. G. Goodwin Jr., X. Mo, *Appl. Catal. A*, **331**, 138 (2007).

[11] H.-Y. Zeng, Z. Feng, X. Ding, Y.-Q. Li, *Fuel*, **87**, 3071 (2008).

[12] T. Tittabut, W. Trakarnpruk, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2176 (2008).

[13] W. Xie, X. Huang, *Catal. Lett.*, **107**, 53 (2006).

[14] M. Verziu, M. Florea, S. Simon, V. Simon, P. Filip, V. I. Parvulescu, C. Hardacre, *J. Catal.*, **263**, 56 (2009).

[15] W. Xie, H. Li, *Appl. Catal. A*, **255**, 1 (2006).

[16] H.-J. Kim, B.-S. Kang, Y. M. Park, D.-K. Kim, J.-S. Lee, K.-Y. Lee, *Catal. Today*, **93-95**, 315 (2004).

[17] J. L. Schumaker, C. Crofcheck, S. A. Tackett, E. Santillan-Jimenez, M. Crocker, *Catal. Lett.*, **115**, 56 (2007).

[18] W. Xie, Z. Yang, *Catal. Lett.*, **117**, 159 (2007).

[19] W. Xie, Z. Yang, H. Chun, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 7942 (2007).

[20] D. Martín Alonso, R. Mariscal, R. Moreo-Tost, M. D. Zafra Poves, M. López Granados, *Catal. Commun.*, **8**, 2074 (2007).

[21] X. Li, G. Z. Lu, Y. L. Guo, Y. Guo, Y. Q. Wang, Z. G. Zhang, X. H. Liu, Y. S. Wang, *Catal. Commun.*, **8**, 1969 (2007).

[22] W. M. Antunes, C. Veloso, C. A. Henriques, *Catal. Today*, **133-135**, 548 (2006).

[23] M. Verziu, B. Cojocaru, J. Hu, R. Richards, C. Ciuculeseu, P. Filip, V. I. Parvulescu, *Green Chem.*, **10**, 373 (2008).

[24] L. Wang, J. Yang, *Fuel*, **86**, 328 (2007).

[25] C. S. MacLeod, A. P. Harvey, A. F. Lee, K. Wilson, *Chem. Eng. J.*, **135**, 63 (2008).

[26] C. Reddy, V. Reddy, R. Oshel, J. G. Verkade, *Energy Fuels*, **20**, 1310 (2006).
[27] X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, X. Piao, *Fuel*, **87**, 216 (2008).
[28] M. L. Granados, M. D. Z. Povas, D. M. Alonso, R. Mariscal, F. C. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. B*, **73**, 317 (2007).
[29] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka, *Fuel*, **87**, 2798 (2008).
[30] L. C. Meher, M. G. Kulkalni, A. K. Dalal, S. N. Nalk, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **108**, 389 (2006).
[31] M. C. G. Albuquerque, I. Jiménez-Urbistondo, J. Santamaría-González, J. M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D. C. S. Azevedo, C. L. Cavalcante Jr., P. Mareles-Torres, *Appl. Catal. A*, **334**, 35 (2008).
[32] C. Ngamcharussrivichai, W. Wiwatnimit, S. Wangnoi, *J. Mol. Catal. A*, **276**, 24 (2007).
[33] C. Ngamcharussrivichai, P. Totarat, K. Bunyakiat, *Appl. Catal. A*, **341**, 77 (2008).
[34] S. Yan, M. Kim, S. O. Salley, K. Y. S. Ng, *Appl. Catal. A*, **360**, 163 (2009).
[35] M. C. G. Albuquerque, J. Santamaria-González, J. M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D. C. S. Azevedo, C. L. Cavalcante Jr., P. Mareles-Torres, *Appl. Catal. A*, **347**, 162 (2008).
[36] S. Yan, H. Lu, B. Liang, *Energy Fuels*, **22**, 646 (2008).
[37] X. Lin, H. He, Y. Wang, S. Zhu, *Catal. Commun.*, **8**, 1107 (2007).
[38] S. Yan, S. O. Salley, K. Y. S. Ng, *Appl. Catal. A*, **353**, 203 (2008).
[39] W. Chen, Z. L. Huang, Y. Liu, Q. J. He, *Catal. Commun.*, **9**, 516 (2008).
[40] T. Ebiura, T. Echizen, A. Ishikawa, K. Murai, T. Baba, *Appl. Catal. A*, **283**, 111 (2005).
[41] D. E. López, J. G. Goodwin Jr., D. A. Bruce, E. Lotero, *Appl. Catal. A*, **295**, 97 (2005).
[42] Y. Liu, E. Lotero, J. G. Goodwin Jr., C. Q. Liu, *J. Catal.*, **246**, 428 (2007).
[43] M. L. Granados, D. M. Alonso, I. Sádaba, R. Mariscal, P. Ocón, *Appl. Catal. B*, **89**, 265 (2009).
[44] M. Kouzu, S. Yamanaka, J. Hidaka, M. Ysunomori, *Appl. Catal. A*, **355**, 94 (2009).
[45] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, S. Yamanaka, J. Hidaka, *Appl. Catal. A*, **334**, 357 (2008).
[46] M. C. G. Albuquerque, D. C. S. Azevedo, C. L. Cavalcante Jr., J. Santamaría-González, J. M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, P. Mareles-Torres, *J. Mol. Catal. A*, **300**, 19 (2009)
[47] Y. Ono, *Pure Appl. Chem.*, **68**, 367 (1996).
[48] Y. Ono, *Appl. Catal. A*, **155**, 133 (1997).
[49] P. Tundo, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 1117 (2001).
[50] J. F. Knifton, R. G. Duranleau, *J. Mol. Catal.*, **67**, 389 (1991).
[51] T. Tatsumi, Y. Watanabe, K. A. Koyano, *Chem. Commun.*, 2281 (1996).
[52] Y. Watanabe, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **22**, 399 (1998).
[53] B. M. Bhanage, S. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai, *Appl. Catal. A*, **219**, 259 (2001).
[54] B. M. Bhanage, S. Fujita, Y. He, Y. Ikushima, M. Shairai, K. Torii, M. Arai, *Catal. Lett.*, **83**, 137 (2002).
[55] H. Abimanyu, C. S. Kim, B. S. Ahn, K. Y. Yoo, *Catal. Lett.*, **118**, 30 (2007).
[56] H. Abimanyu, B. S. Ahn, C. S. Kim, K. S. Yoo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 7936 (2007).

[57] S. M. Duri, V. V. Mahajani, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**, 62 (2006).
[58] M. Cao, Y. Meng, Y. Lu, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **88**, 251 (2006).
[59] T. Wei, M. Wang, W. Wei, Y. Sun, B. Zhong, *Green Chem.*, **5**, 343 (2003).
[60] H. Wang, M. Wang, W. Zhang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Today*, **115**, 107 (2006).
[61] X.-J. Feng, X.-B. Lu, R. He, *Appl. Catal. A*, **272**, 347 (2004).
[62] M. Selva, A. Perosa, M. Fabris, *Green Chem.*, **10**, 1068 (2008).
[63] Y. Chang, T. Jiang, Z. Liu, W. Wu, L. Gao, J. Li, H. Gao, G. Zhao, J. Huang, *Appl. Catal. A*, **263**, 179 (2004).
[64] Q. Jiang, Y. Yang, *Catal. Lett.*, **95**, 127 (2004).
[65] C. De, B. Lu, H. Lv, Y. Yu, Y. Bai, Q. Cai, *Catal. Lett.*, **128**, 459 (2009).
[66] K. Tomishige, T. Sakaibori, Y. Ikeda, K. Fujimoto, *Catal. Lett.*, **58**, 225 (1999).
[67] Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto, K. Tomishige, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10653 (2001).
[68] Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Today*, **115**, 95 (2006).
[69] K. Tomishige, Y. Furusawa, Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujita, *Catal. Lett.*, **76**, 71 (2001).
[70] J. L. Zotin, F. C. Faro. Jr., *Catal. Today*, **5**, 423 (1989).
[71] H. G. Karge, L. Rasko, *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 522 (1978).
[72] H. Karge, M. Laniecki, M. Ziolek, *J. Catal.*, **109**, 252 (1988).
[73] C. Chang, *J. Catal.*, **53**, 374 (1978).
[74] M. Waqif, A. M. Saad, M. Bensitel, J. Bachelier, O. Saur, J. C. Lavalley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 2931 (1982).
[75] A. Datta, R. C. Cavell, R. W. Tower, Z. M. George, *J. Phys. Chem.*, **89**, 443 (1988).
[76] H. G. Karge, M. Ziolek, M. Laniecki, *Zeolites*, **7**, 197 (1987).
[77] A. B. Mohammed Saad, O. Saur, Y. Wang, C. P. Tripp, B. A. Morrow, J. C. Lavelley, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4620 (1995).
[78] H. G. Karge, M. Laniecki, M. Ziolek, *Proc. 7th Int. Zeolite Conf. Tokyo, 1986*, p. 617, Kodansha, Tokyo and Elsevier, Amsterdam, 1986.
[79] D. Kishore, S. Kannan, *Green Chem.*, **4**, 607 (2002).
[80] D. Kishore, S. Kannan, *Appl. Catal. A*, **270**, 227 (2004).
[81] D. Kishore, S. Kannan, *J. Mol. Catal. A*, **244**, 83 (2006).
[82] V. K. Srivastava, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, *Catal. Commun.*, **4**, 543 (2003).
[83] D. Kishore, S. Kannan, *J. Mol. Catal. A*, **223**, 225 (2004).
[84] G. Suzukamo, M. Fukao, T. Hibi, K. Tanabe, K. Chikaishi, in: *Acid-Base Catalysis*, (eds. K. Kozo, H. Hattori, T. Yamaguchi, T. Tanake) Kodansha, Tokyo and VCH Weiheim, 1989, p. 405.
[85] P. A. Vatakencherry, K. N. Pushpakumarian, *Chem. Ind.*, 163 (1987).
[86] E. L. Jablonski, I. M. J. Vilella, S. C. Maina, S. R. de Miguel, O. A. Scelza, *Catal. Commun.*, **7**, 18 (2006).
[87] C. Noda Pérez, C. A. Pérez, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro, *Appl. Catal. A*, **272**, 229 (2004).
[88] J. C. A. A. Roelofs, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Catal. Today*, **60**, 297 (2000).
[89] J. C. A. A. Roelofs, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Catal. Lett.*, **74**, 91 (2001).
[90] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Catal. Lett.*, **79**, 157 (2002).

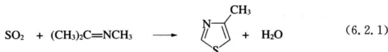
[91] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Green Chem.*, **4**, 474 (2002).
[92] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, *J. Catal.*, **225**, 316 (2004).
[93] S. Abelló, F. Medina, D. Ticht, J. Pérez-Ramírez, J. C. Groen, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Chem. Eur. J.*, **11**, 728 (2005).
[94] S. Abelló, D. Vijaya-Shankar, J. Pérez-Ramírez, *Appl. Catal. A*, **342**, 119 (2007).
[95] M. Hasni, G. Prado, J. Ruchaud, P. Grange, M. Devillers, S. Delsarte, *J. Mol. Catal. A*, **247**, 116 (2006).
[96] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.*, **151**, 60 (1995).
[97] M. T. Drexler, M. D. Amiridis, *Catal. Lett.*, **79**, 175 (2002).
[98] B. M. Choudary, K. V. S. Ranganath, J. Yadav, M. L. Kantam, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 1369 (2005).
[99] X. Wang, S. Cheng, *Catal. Commun.*, **7**, 689 (2006).
[100] X. Wang, Y.-H. Tseng, J. C. C. Chan, S. Cheng, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **85**, 241 (2005).
[101] X. Wang, Y.-H. Tseng, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. Catal.*, **233**, 266 (2005).
[102] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal.*, **221**, 474 (2004).
[103] M. J. Climent, A. Corma, H. Garcia, R. Guil-Lopez, S. Iborra, V. Fornés, *J. Catal.*, **197**, 385 (2001).
[104] S. K. Sharma, H. A. Patel, R. V. Jarsa, *J. Mol. Catal. A*, **280**, 61 (2008).
[105] J.-I. Yu, S. Y. Shiau, A.-N. Ko, *Catal. Lett.*, **77**, 165 (2001).
[106] S. K. Sharma, P. A. Parikh, R. V. Jarsa, *J. Mol. Catal. A*, **286**, 55 (2008).
[107] J.-I. Yu, S. Y. Shiau, A.-N. Ko, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **72**, 365 (2001).
[108] S. Jaenicke, G. K. Chuah, X. H. Lin, X. C. Hu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35/36**, 143 (2000).
[109] Y. Pouilloux, G. Courtols, M. Boisseau, A. Piccirilli, J. Barrault, *Green Chem.*, **5**, 89 (2003).
[110] S. Vallange, A. Beauchaud, J. Barrault, Z. Gabelica, M. Daturi, F. Can, *J. Catal.*, **251**, 113 (2007).

6.2 杂环化合物合成和环转化

6.2.1 合成杂环化合物

在负载 K_2O 的 Al_2O_3 上 α,β-不饱和化合物与硫化氢气相反应生成噻吩。[1] 例如 673 K时巴豆醛与硫化氢反应转化率为 35%,噻吩选择性为 77%。

723～773 K 时亚胺与二氧化硫气相反应生成噻唑。[2] 例如,在含 1% ZrO_2 的碱石灰上 N-甲基丙酮亚胺与二氧化硫反应得到 4-甲基噻唑的产率为 70%。

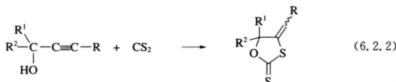


(6.2.1)

对于 N-甲基丙酮亚胺与二氧化硫的反应,负载 Cs 的 ZSM-5 性能极佳,包括活性、

选择性和寿命等方面。反应在 700 K 水存在下进行。[3]

在 KF/Al_2O_3上无溶剂条件下 α -炔基醇与二硫化碳反应选择性地生成 4 -亚烷基- 2 -硫酮- 1,3 -氧硫杂环戊烷。[4] α -炔基醇(10 mmol)和二硫化碳(1 mL)的混合物吸附在 KF/Al_2O_3(6 g)上。室温下保持 16 h,用 CH_2Cl_2 萃取该固体。表 6.2.1 列出了实验的结果。



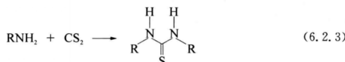
(6.2.2)

表 6.2.1 室温下在 KF/Al_2O_3上吸附 16 h 后 α -炔基醇与二硫化碳缩合反应(6.2.2 式)

R^1	R^2	R	产率/%
CH_3	C_2H_5	H	70
H	$(CH_3)_2CH$	CH_3	57
CH_3	CH_3	H	94
CH_3	CH_3	$CH_3C{\equiv}C$	64
	C_6H_{10}	H	60

引自 D. Villemin, A. Ben Alloum, *Synth. Commun.*, **22**, 1351 (1992), p. 1353。

胺与二硫化碳在 $ZnO-Al_2O_3$存在时反应生成 N,N'-取代的硫脲。[5]



(6.2.3)

373 K 时苯胺与二硫化碳反应 2 h 得到相应硫脲的产率为 83%。当胺含一个额外的亲核基团时,得到的杂环硫酮产率较高,见表 6.2.2。催化剂 $ZnO-Al_2O_3$由 Zn - Al -类水滑石化合物 773 K 焙烧制得。新鲜催化剂的 XRD 结果显示 ZnO(红锌矿)是唯一的晶相。反应后出现一系列强的 ZnS(闪锌矿)峰叠加在 ZnO 峰上。尽管如此,五次循环后没有出现活性下降。

表 6.2.2 $ZnO-Al_2O_3$上含亲核基团的胺与 CS_2的反应

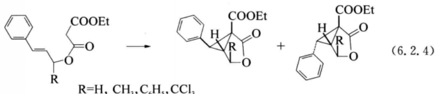
胺	产 物	产率[选择性]/%
		98[98]

续 表

胺	产 物	产率[选择性]/%
		92[94]
		92[99]
		100[100]

引自 M. Ballableni, R. Ballini, F. Bigi, R. Maggi, M. Parrini, G. Predieri, M. Sartori, *J. Org. Chem.*, **64**, 1029 (1999), p. 1030, Table 2。

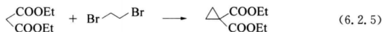
在丙二酸烯丙酯分子内环化形成双环的环丙烷羧酸内酯的反应中合成水滑石(Mg/Al=3)是一个较好的催化剂。[6]



(6.2.4)

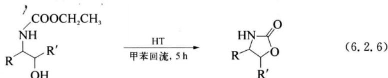
反应操作如下:393 K 时含水滑石(0.5 g)和加了一滴 TCMC(三辛基甲基氯化铵)的碘(0.57 g)混合物的甲苯(10 mL)溶液中,在搅拌下滴加酯(1 mmol)的甲苯溶液。

在碘和相转移试剂 TEBA(三乙基苄基氯化铵)存在下,上述催化剂对于 1,2-二溴乙烷和丙二酸二甲酯分子间环化形成环丙烷二羧酸酯的反应同样有用。



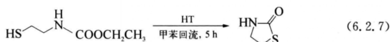
(6.2.5)

2-噁唑烷酮可以在再水合水滑石存在下由氨基甲酸酯经环化合成。[7]



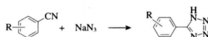
(6.2.6)

例如,383 K 甲苯中(2-羟丙基)-氨基甲酸酯(R=H, R′=CH_3)反应 5 h 得到产率为 88%的 2-噁唑烷酮。焙烧水滑石的活性较低(产率为 20%)。与此类似,相同条件下(2-巯乙基)-氨基甲酸乙酯反应得到产率为 50%的 2-噻唑烷酮。



纳米 ZnO 和(合成)Zn，Al－水滑石是叠代化钠与腈(2+3)环加成的有效催化剂，可得到高产率的 5－取代的 1H－四唑。[8,9] 393 K 时将 Zn，Al－水滑石(0.1 g)加到苄腈(2 mmol)与叠代化钠 DMF 溶液的混合物中后，进行搅拌。表 6.2.3 列出了一系列不同结构苄腈的反应结果。[10] 1,2－和 1,3－二氰基苄腈生成单加成产物。芳香杂环腈如 2－氰基吡啶和氰基吡嗪在更短的反应时间内即可得到相应的四唑。

表 6.2.3 在合成 Zn,Al 水滑石上合成 5－取代的 1H－四唑a)



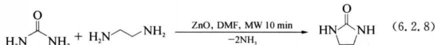
项　目	底　物	温度/℃	时间/h	产率/%b)
1	CN	393	12	84
2	Cl, CN	393	12	86
3	CN, Cl	393	12	81
4	CN, CN	403	24	79
5	OHC, CN	403	12	82
6	Cl, CN	403	24	69
7	N, CN	403	5	91
8	N, N, CN	403	5	86
9	NC, CN	403	24	78

a) 反应条件：腈(2 mL)，NaN_3(3 mmol)，Zn/Al 水滑石(0.1 g)，DMF(5 mL)。

b) 分离产率。

引自 M. L. Kantam，K. B. S. Kumar，K. P. Raja，*J. Mol. Catal. A*，**247**，186 (2006)，p. 187，Table 2。

393 K 在 ZnO 存在时二胺和尿素在微波辐照(MW)下可很容易生成环尿素。[10]尿素和乙二胺的微波(MW)辅助耦合可以在 393 K 和 ZnO 存在下实现,MW 功率为 100～150 W,在 DMF 溶剂中减压至 71 kPa,反应 10 min 2 -咪唑啉酮几乎可以定量获得。



(6.2.8)

与此类似,1,2 -丙二胺、1,3 -丙二胺和 *o* -苯二胺与尿素反应可分别得到高产率的 4 -甲基咪唑啉- 2 -酮、四氢化- 2 -嘧啶酮和二氢化苯并咪唑- 2 -酮。在同样的条件下反应可扩展到芳香氨基醇。[11]结果列于表 6.2.4 中。2 -氨基酚也可与尿素反应生成产率为 70%的 2 -苯并噁唑酮。

表 6.2.4 脂肪氨基醇与尿素的偶联反应生成环尿烷[a)]

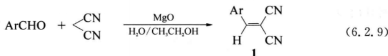
项 目	氨基醇	产 物	产率/%[b)]
1	H_2N OH	O HN O	100
2	H_2N OH	O HN O	98
3	H_2N OH	O HN O	90

a) 反应条件:尿素 0.6 g(10 mmol),氨基醇 10 mmol,DMF 1 g,ZnO 7.3 mol%,T=120℃,P=71 kPa,MW 功率=150 W。

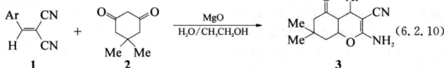
b) GC - MS 测得的产率。

引自 Y. J. Kim, R. S. Varma, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 7205 (2004), p. 7207, Table 3。

Seifi 和 Sheibani 发明了一种三组分反应,即芳基醛、丙二腈和 α -羟基或 α -氨基活化的 C—H 酸的反应,合成吡喃环状的杂环体系。[11]作者证实了 MgO 是下列两个反应有效的催化剂。



(6.2.9)



(6.2.10)

第一个反应是苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应生成苯亚甲基丙二腈 **1**,第二

个反应是 **1** 和双甲酮 **2** 的 Michael 加成生成杂环化合物 **3**。尝试了苯甲醛、丙二腈和双甲酮的三组分反应，在回流的乙醇-水溶剂中 MgO 上得到了高产率的杂环化合物。许多三组分反应可以以类似的方法进行，结果见图 6.2.1。产物的产率为 87%～96%。

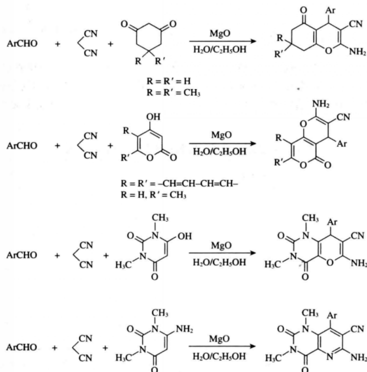
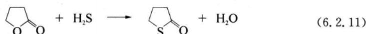


图 6.2.1　MgO 上三组分反应合成杂环化合物

引自 M. Seifi, H. Sheibani, *Catal. Lett.*, **126**, 275 (2008), p. 277, Scheme 1。

6.2.2　杂环化合物环转化

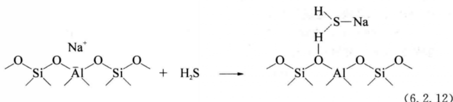
Venuto 和 Landis 报道了在沸石上 γ-丁内酯和硫化氢进行气相反应生成 γ-丁基并硫代内酯。[12]



(6.2.11)

Hatada 等对该反应进行了更详细的研究。[13,14]表 6.2.5 列出了 603 K 时不同形式八面沸石上反应的活性，从中可以得出以下结论：① 碱金属离子交换的沸石要比酸性沸石(HY, MgY)活性高得多；② 碱金属离子交换 Y 沸石的活性增大次序为 Li-Y<Na-Y<K-Y<Rb-Y<Cs-Y，通过增加接触时间，603 K 时 Cs-Y 上可得到 99%产率和 100%选择性；③ Na-X 比 Na-Y 活泼得多。这些特点表明反应中起作用的是碱性位。当氯化氢与反应物一起加入时，催化活性彻底丧失。另一方面，反应物中加入吡啶可促进反应

进行。这些结果也说明反应中起作用的是碱性位。吡啶对活性的促进作用可能是由于吸附在碱性位附近的吡啶的诱导作用增加了$(AlO_4)^-$单元中氧离子的电子密度。设想的阳离子-$(AlO_4)^-$对上H_2S的解离吸附如下：



(6.2.12)

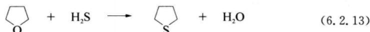
表 6.2.5　沸石对γ-丁内酯环转化形成γ-丁基并硫代内酯反应的催化活性(6.2.11式)

催化剂	交换度/%	转化率/%	产率/%
LiY	58	27	26
NaY	—	52	51
KY	97	45	45
RbY	64	51	51
CsY	64	79	78
NaX	—	99	86
KL	—	23	22
HY	66	4	1
MgY	56	2	2

反应条件：603 K，H_2S/内酯=6，W/F=6.26 g·h·mol^{-1}。
引自 K. Hatada, Y. Takeyama, Y. Ono, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **51**, 448 (1978), p. 448, Table 1。

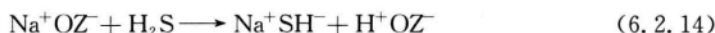
反应速率可由 Langmuir-Hinshelwood 机理表示，其中两个反应物竞争相同的活性位。这表明内酯分子也是被沸石空腔中Na^+-$(AlO_4)^-$对所活化的。

四氢呋喃(THF)环转化成四氢噻吩的反应也可在碱金属离子交换的沸石上进行。[14,15]

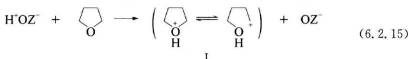


(6.2.13)

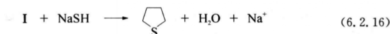
613 K时四氢噻吩的产率为94%。对于γ-丁内酯环转化形成γ-丁基并硫代内酯的反应，酸性沸石的活性很低。加入氯化氢或吡啶都会抑制催化活性，表明反应同时需要酸性位和碱性位。在THF与氨反应合成吡咯烷中，HY的活性最好，表示对于THF的活化质子是必需的。于是提出了以下的反应历程：



$$Na^+OZ^- + H_2S \longrightarrow Na^+SH^- + H^+OZ^- \quad (6.2.14)$$



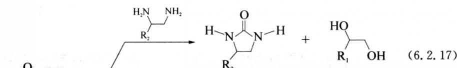
(6.2.15)



(6.2.16)

这里 Brønsted 酸性位是由 H_2S 的解离吸附所产生的。反应速率对于 H_2S 是 0.7 级，对于 THF 是 0.2 级。这说明 H_2S 的解离吸附是反应的决速步骤。

Jagtap 等研究了固体碱上 1,2-二胺和 β-氨醇分别与碳酸亚乙酯进行酯基转移合成 2-咪唑啉酮和 2-噁唑烷酮的反应。[16]



(6.2.17)

(6.2.18)

MgO 是最佳的催化剂，具有极佳的重复利用性。6 h 内两个反应在 353 K 亚乙酯中反应都能得到极高的产率。由碳酸亚乙酯与 1,2-二胺合成 2-咪唑啉酮的反应结果列于表 6.2.6 中。

表 6.2.6 由环碳酸酯与 1,2-二胺合成 2-咪唑啉酮

项目	环状碳酸酯	二 胺	2-咪唑啉酮	产率/%
1	O O O	H_2N NH_2	O H N N H	85
2	O O O	H_2N NH_2	O H N N H	81
3	O O O Cl	H_2N NH_2	O H N N H	83
4	O O O	H_2N NH_2	O H N N H	80

续 表

项目	环状碳酸酯	二 胺	2-咪唑啉酮	产率/%
5		H_2N NH_2		79
6		H_2N NH_2		75
7		H_2N NH_2		77
8		NH_2 NH_2		无反应
9		H_2N NH_2		82

反应条件:环碳酸酯 10 mmol, 1,2-二胺 10 mmol, 乙醇 5 mL, 温度 80℃, 时间 6 h, MgO 15 *wt*%。产率由 GC-MS 测定;(项目 1~7)m/z 86(M^+) 58, 42;(项目 9)m/z 100(M^+) 71, 56, 40。

引自 S. R. Jagtap, Y. P. Patil, S. Fujita, M. Arai, B. M. Bhanage, *Appl. Catal. A*, **341**, 133 (2008), p. 137, Table 4。

参考文献

[1] J. Barrault, M. Guisnet, J. Lucien, R. Maurel, *J. Chem. Res.* (*M*) 2634 (1978).

[2] J. A. Amato, S. Karaday, B. T. Phillips, L. M. Weistck, *Heterocycles*, **22**, 1947 (1984).

[3] F. P. Gortsema, B. Beshty, J. J. Friedman, D. Matsumoto, J. J. Sharkey, G. Wildman, T. J. Blacklock, S. H. Pan, the work cited in M. E. Davis, *Acc. Chem. Res*, **26**, 113 (1993).

[4] D. Villemin, A. Ben Alloum, *Synth. Commun.*, **22**, 1351 (1992).

[5] M. Ballableni, R. Ballini, F. Bigi, R. Maggi, M. Parrini, G. Predieri, M. Sartori, *J. Org. Chem.*, **64**, 1029 (1999).

[6] Z. Finta, Z. Hell, D. Balán, A. Cwik, S. Kemnéy, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A*, **161**, 149 (2000).

[7] A. Cwik, A. Fuchs, Z. Hell, H. Böjtös, D. Halmai, P. Bombicz, *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 967 (2005).

[8] M. L. Kantam, K. B. S. Kumar, Ch. Sridhar, *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 1212 (2005).

[9] M. L. Kantam, K. B. S. Kumar, K. P. Raja, *J. Mol. Catal. A*, **247**, 186 (2006).

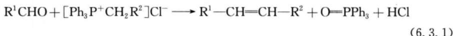
[10] Y. J. Kim, R. S. Varma, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 7205 (2004).
[11] M. Seifi, H. Sheibani, *Catal. Lett.*, **126**, 275 (2008).
[12] P. B. Venuto, P. S. Landis, *Adv. Catal.*, **18**, 259 (1968).
[13] K. Hatada, Y. Takeyama, Y. Ono, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **51**, 448 (1978).
[14] Y. Ono, *Heterocycles*, **16**, 1755 (1981).
[15] Y. Ono, T. Mori, K. Hatada, *Acta Phys. Chem.*, **24**, 233 (1978).
[16] S. R. Jagtap, Y. P. Patil, S. Fujita, M. Arai, B. M. Bhanage, *Appl. Catal. A*, **341**, 133 (2008).

6.3 含磷化合物的反应

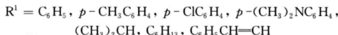
6.3.1 Wittig 反应

Wittig 反应是合成双键明确定位的烯烃的最重要反应之一。反应涉及鏻叶立德与醛或酮的相互作用。叶立德由鏻盐在诸如 BuLi 和 KOH 的碱溶液中生成。通常反应需要化学计量的碱。

苯甲醛与氯化鏻的反应可以在 Al_2O_3[1]，KF/Al_2O_3[1]，MgO[2]，ZnO[2]或 $Ba(OH)_2$[3]存在下进行。烯烃的产率取决于反应体系，一般为 47%～87%。产物的 E/Z 比也与反应体系有关，在 8/92～60/40。加少量的水可加快反应的速率。[1,3]



$$R^1CHO + [Ph_3P^+CH_2R^2]Cl^- \longrightarrow R^1—CH═CH—R^2 + O═PPh_3 + HCl \quad (6.3.1)$$



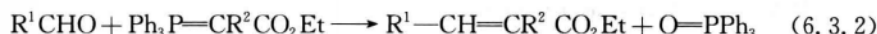
$R^1 = C_6H_5$, p-$CH_3C_6H_4$, p-ClC_6H_4, p-$(CH_3)_2NC_6H_4$, $(CH_3)_2CH$, C_6H_{13}, $C_6H_5CH═CH$



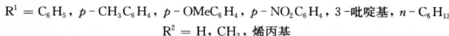
$R^2 = CN$, COOEt, $COOC_6H_5$, C_6H_5, CH_3, C_4H_9, 2-吡啶基甲基

$MgO-Al_2O_3$混合氧化物(773 K 焙烧水滑石)也很有效。[4]反应速率与鏻盐的 pK_a 值有关。将醛($R^1=C_6H_5$, C_6H_{13})和鏻盐(R^2=COOEt, COOPh)混合，333 K 在二噁烷-水溶剂中反应 0.5～2.0 h 烯烃的产率达 100%。另一方面，反应物为醛($R^1=C_6H_5$, C_6H_{13})和鏻盐($R^2=C_4H_9$)时，6 h 产物的产率分别为 15%和 20%。

在无溶剂条件下有 Al_2O_3 存在时，醛和正膦的反应还可生成肉桂酸乙酯。[5]



$$R^1CHO + Ph_3P═CR^2CO_2Et \longrightarrow R^1—CH═CR^2\ CO_2Et + O═PPh_3 \quad (6.3.2)$$

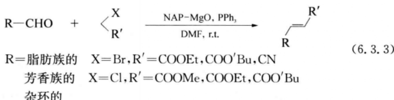


$R^1 = C_6H_5$, p-$CH_3C_6H_4$, p-$OMeC_6H_4$, p-$NO_2C_6H_4$, 3-吡啶基, n-C_6H_{13}

R^2 = H, CH_3, 烯丙基

反应具有 E 选择性。E/Z 比为 80/20～100/0，与反应体系有关。需要使用相当多的 Al_2O_3。

Choudary 等报道了利用纳米氧化镁进行一锅法 Wittig 反应。[6]有纳米 MgO (NAP-MgO)存在时醛、α-卤代酯(或溴代乙腈)和三苯基膦在温和条件下反应即可高产率地生成高 E 立体选择性的 α,β-不饱和酯(腈)。



R—CHO　＋　X/R'　$\xrightarrow[\text{DMF, r.t.}]{\text{NAP-MgO, PPh}_3}$　(6.3.3)

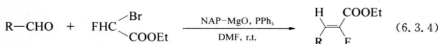
R=脂肪族的　X=Br，R'=COOEt，COO^{t}Bu，CN

　芳香族的　X=Cl，R'=COOMe，COOEt，COO^{t}Bu

　杂环的

例如，室温下在DMF中苯甲醛、溴代乙酸乙酯和三苯基膦反应8 h可得到产率为96%的相应的α，β-不饱和酯，E/Z的比例为99/1。苯甲醛和溴代乙腈反应14 h内得到产率为96%的苯乙腈，E/Z的比例为50/50。

α-氟-α，β-不饱和酯可以用类似的方法得到。



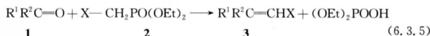
(6.3.4)

苯甲醛、溴代氟乙酸乙酯和三苯基膦反应40 h可得到产率为56%的相应产物，E/Z的比例为10/90。

作者提出的一锅法Wittig反应历程见图6.3.1。在这个历程中，MgO参与了鳞叶立德的形成和烯烃的产生。叶立德中间物物种的存在得到了^{31}P NMR的证实。

6.3.2　Wittig-Horner反应

Wittig-Horner反应是Wittig反应的变种，偶尔也被叫做Wadsworth-Emmons反应。它涉及醛或酮**1**与膦酸酯**2**的缩合形成烯烃**3**。



$$\underset{\mathbf{1}}{R^1R^2C{=}O} + \underset{\mathbf{2}}{X{-}CH_2PO(OEt)_2} \longrightarrow \underset{\mathbf{3}}{R^1R^2C{=}CHX} + (OEt)_2POOH \quad (6.3.5)$$

这里$R^1R^2C{=}O$可以是苯甲醛、苯甲酮、烷醛、环己酮、2-糠醛等；X可以是CN(**2a**)，COOEt(**2b**)，COO^{t}Bu(**2c**)或Ph(**2d**)。

Wittig-Horner反应在KF/氧化铝[1]或氢氧化钡[7,8]存在下进行。两种情况下加入少量的水都可增加反应速率，催化剂的需要量很大。

使用层间含^{t}BuO$^-$离子的水滑石可使Wittig-Horner反应顺利进行。[9]产物的产率与^{t}BuO$^-$的含量成正比。含NO_3^-、OH^-和F^-的水滑石的活性很差。这说明^{t}BuO$^-$是Wittig-Horner反应的活性位。表6.3.1列出了含^{t}BuO$^-$离子的水滑石的反应结果。反应在DMF回流条件下进行，其中用料为羰基化合物(1 mmol)、膦酸酯(1 mmol)加上催化剂(**2a**为0.025 g而**2b**，**2c**为0.05 g)。反应是催化的和有选择性的，没有发现有醛醇缩合或Knoevenagel反应产生的副产物。但是，与酮反应的产率很低，甚至不发生反应(项目18和19)。羰基化合物与膦酰基乙酸三苯酯**2b**反应的产物E/Z比>99，而与氰甲基膦酸二乙酯**2a**反应的E/Z比为75∶20或50∶50。2-氟-3-(2-甲氧基苯基)-2-丙烯酸乙酯**6**是用于制备一些有生物活性氟化物的有用中间体，也可以合成得到。**4**和**5**反应得到产率为90%的**6**，E/Z比为1/99。

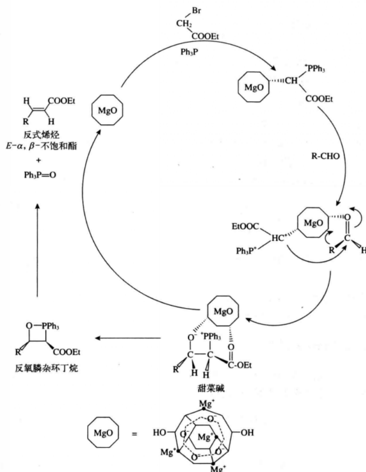
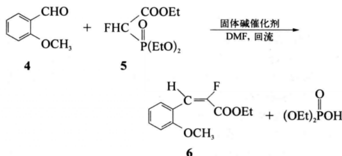


图 6.3.1　MgO 催化的一锅法 Wittig 反应机理

引自 B. M. Choudary, K. Mahendar, M. L. Kantam, V. S. Ranganath, T. Athar, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 1977 (2006), p. 1981, Scheme 3。



(6.3.6)

表 6.3.1　含$^{t}BuO^-$离子的水滑石催化的羰基化合物与各种膦酸酯的 Wittig-Horner 反应



$R^1R^2C{=}O + X{-}CH_2PO(OEt)_2 \longrightarrow R^1R^2C{=}CHX + (EtO)_2POOH$

项目	羰基化合物 R^1	R^2	X	时间 /h	分离产率 (E/Z)[a]
1	C_6H_5	H	**2a**	2.0	96 (75/25)
2	C_6H_5	H	**2b**	2.5	76 (99/1)
3	C_6H_5	H	**2c**	2.0	61 (94/6)
4	o - $OMeC_6H_4$	H	**2a**	2.0	96 (74/26)
5	o - $OMeC_6H_4$	H	**2b**	2.5	62 (99/1)
6	p - ClC_6H_4	H	**2a**	2.5	93 (55/45)
7	p - ClC_6H_4	H	**2b**	3.0	98 (99/1)
8	p - $NO_2C_6H_4$	H	**2a**	2.0	98 (78/22) 92 (76/24)[c]
9	p - $NO_2C_6H_4$	H	**2b**	2.5	90 (99/1)
10	C_4H_3O	H	**2a**	1.5	98 (75/25)
11	C_4H_3O	H	**2b**	2.0	86 (99/1)
12	—cC_6H_{11}—	H	**2a**	2.5	95 (96/4)
13	—cC_6H_{11}—	H	**2b**	3.0	80 (99/1)
14	$C_6H_4CH{=}CHCH_2$	H	**2a**	2.5	88 (66/34)
15	$C_6H_4CH{=}CHCH_2$	H	**2b**	3.0	50 (99/1)
16	—cC_5H_{10}—	H	**2a**	2.5	98
17	—cC_5H_{10}—	H	**2b**	3.0	90
18	C_6H_5	CH_3	**2a**	6.0	27 (67/33)
19	C_6H_5	CH_3	**2b**	10.0	NR[b]

X=CN **2a**，COOEt **2b**，COO^tBu **2c**。

a) 异构体分布由^{1}H NMR 确定。

b) 没有反应。

c) 催化剂由未焙烧水滑石制备。

引自 B. M. Choudary, M. L. Kantam, Ch. V. Reddy, B. Bharathi, F. Figueras, *J. Catal.*, **218**, 191 (2003), p. 197, Table 2。

MgO 也可以作为醛(包括脂肪醛、芳香醛、环状醛、杂环醛)与各种膦酸酯(X=COOMe, COOEt, COO^tBu, CN 和 Cl)进行 Wittig-Horner 反应的催化剂。[10] 在所研究的 MgO 中，纳米 MgO(590 $m^2 \cdot g^{-1}$)活性最高。反应在甲苯中回流温度下进行。

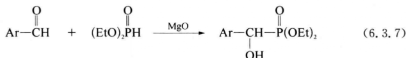
MgO - La_2O_3 也被报道对 Wittig-Horner 反应有活性。[11]

6.3.3 Pudovik 反应

Pudovik 反应是形成碳—磷键最通用的途径之一，涉及含一个不稳定 P—H 键的化合

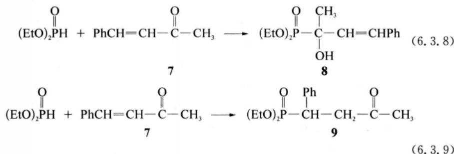
物与不饱和体系的加成。

由芳香醛和氢膦酸二乙酯反应合成 1-羟基芳烷基膦酸二乙酯可以在 MgO 上室温无溶剂条件下进行，反应时间为 2 min～4 h。[12]

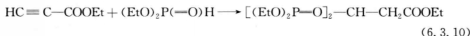


邻、间、对位取代的苯甲醛与膦酸二乙酯反应可得到极高产率的所需产物。当醛的芳香部分带有吸电子基团时反应会加速。肉桂醛和糠醛也可以与膦酸二乙酯反应得到高产率的加成产物。

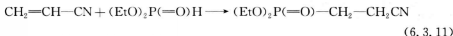
Semenzin 等报道了 KOH/Al_2O_3 是一些 Pudovik 反应非常有效的催化剂。[13] 293 K 时膦酸二乙酯与苯丁酮 **7** 反应立刻生成产率为 100% 的 1,2 加合物 **8**，而在 373 K 反应 5 min 可定量获得 1,4 加合物 **9**。1,2 加合物可能是生成 1,4 加合物的中间体，因为在反应条件下加热可使 **8** 定量异构化为 **9**。



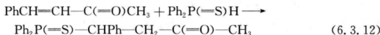
298 K 时丙酸乙酯与膦酸二乙酯反应 5 min 内即可得到双加成产物。



丙烯腈与膦酸二乙酯反应可以得到产率为 81% 的加成产物。



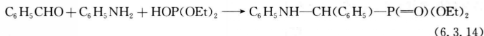
二苯基硫代膦也可以与亚苄基丙酮和丙烯腈反应生成产率分别为 90% 和 100% 的加成产物。





天然磷酸盐和 KF 或 $NaNO_3$ 负载的天然磷酸盐是室温下一系列羰基化合物与膦酸二甲酯和膦酸二乙酯反应的非常有效的催化剂。[14]

α-氨基膦酸酯也可以在室温下、天然磷酸盐或 KF 负载的天然磷酸盐存在时由羰基化合物、芳香或脂肪胺和膦酸二烷酯一锅法反应得到。[15]例如，苯甲醛、苯胺和膦酸二乙酯在 KF/天然磷酸盐存在下反应得到产率为 87%的相应产物。



$$C_6H_5CHO + C_6H_5NH_2 + HOP(OEt)_2 \longrightarrow C_6H_5NH{-}CH(C_6H_5){-}P({=}O)(OEt)_2 \quad (6.3.14)$$

参考文献

[1] F. Texier-Boullet, D. Villemin, M. Richard, H. Moison, A. Foucaud, *Tetrahedron*, **41**, 1259 (1985).

[2] H. Moison, F. Texier-Boullet, A. Foucaud, *Tetrahedron*, **43**, 537 (1987).

[3] M. S. Climent, J. M. Marinas, Z. Moulougui, Y. Le Bigot, M. Delmas, A. Gaset, J. V. Sinisterra, *J. Org. Chem.*, **54**, 3695 (1989).

[4] M. Sychev, R. Prihod'ko, K. Erdmann, A. Mangel, R. A. van Santen, *Appl. Clay Sci.*, **18**, 119 (2001).

[5] D. D. Dhavale, M. D. Sindkhedkar, R. S. Mali, *J. Chem. Res.* (S), 414 (1995).

[6] B. M. Choudary, K. Mahendar, M. L. Kantam, V. S. Ranganath, T. Athar, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 1977 (2006).

[7] J. V. Sinisterra, Z. Mouloungui, M. Delmas, A. Gaset, *Synthesis*, 1097 (1985).

[8] J. V. Sinisterra, A. A. Leon, J. M. Marinas, *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 520 (1987).

[9] B. M. Choudary, M. L. Kantam, Ch. V. Reddy, B. Bharathi, F. Figueras, *J. Catal.*, **218**, 191 (2003).

[10] B. M. Choudary, K. Mahendar, K. V. S. Ranganath, *J. Mol. Catal. A*, **234**, 25 (2005).

[11] M. L. Kantam, H. Kochkar, J.-M. Clacens, B. Veldurthy, A. Garcia-Ruiz, F. Figueras, *Appl. Catal. B*, **55**, 177 (2005).

[12] A. R. Sadarian, B. Kaboudin, *Synth. Commun.*, **27**, 543 (1997).

[13] D. Semenzin, G. Etenma-Moghadam, D. Albouy, Q. Diallo, M. Koenig, *J. Org. Chem.*, **69**, 2414 (1997).

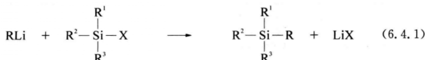
[14] A. Smahi, A. Solhy, R. Tahir, S. Sebti, J. A. Mayoral, J. L. Garcia, *Catal. Commun.*, **9**, 2503 (2008).

[15] M. Zahouily, A. Elmakssoudi, A. Mezdar, A. Rayadi, S. Sebti, *Catal. Commun.*, **8**, 225 (2007).

6.4 含硅化合物的反应

6.4.1 硅的取代反应

负碳离子与硅烷的反应是合成序列中形成 Si—C 键最重要的方法之一。这里“负碳离子”最常见的来源是烷基锂和格氏试剂。反应可用如下反应式表示：



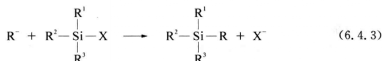
$$RLi + R^2{-}SiR^1R^3{-}X \longrightarrow R^2{-}SiR^1R^3{-}R + LiX \quad (6.4.1)$$

在很多情况下离去的基团 X 是卤素离子如 Cl^-。这些反应是非催化的，需要化学计量的金属有机化合物。

负碳离子可以由许多物质通过碱的作用产生，但这种方法很少用于 Si—C 键的形成。固体碱催化剂上该反应的一般历程如下：



$$RH + B^- \longrightarrow R^- + BH \tag{6.4.2}$$



$$R^- + R^2-\overset{R^1}{\underset{R^3}{Si}}-X \longrightarrow R^2-\overset{R^1}{\underset{R^3}{Si}}-R + X^- \tag{6.4.3}$$



$$X^- + BH \longrightarrow B^- + HX \tag{6.4.4}$$

这里 B^- 和 X^- 分别代表催化剂碱性位和从 Si 原子上离去的基团。文献对催化亲核取代反应的机理进行过描述。[1]在接下来的例子中，离去的基团是氢化物或炔化物离子。上述历程提供了合成有机硅化合物的新路线。

A. 三甲基硅乙炔的复分解

三甲基硅乙炔在各种固体碱上可发生炔烃复分解，产物是双(三甲基硅)乙炔和乙炔。[2]



$$2Me_3SiC \equiv CH \longrightarrow Me_3SiC \equiv CSiMe_3 + HC \equiv CH \tag{6.4.5}$$

如表 6.4.1 所示，KF/Al_2O_3，KNH_2/Al_2O_3，MgO 和 $CsOH/Al_2O_3$ 表现出很高的活性。KF/Al_2O_3的活性与真空下预处理的温度密切相关。约 670 K 预处理的催化剂性能最佳。反应选择性非常高，没有其他产物生成，产率受平衡限制。273 K 时 KF/Al_2O_3上反应过程中移去部分乙炔可得到更高的 $Me_3SiC \equiv CSiMe_3$产率(87%)，而且 $Me_3SiC \equiv CSiMe_3$与 $HC \equiv CH$ 反应形成 $Me_3SiC \equiv CH$。

表 6.4.1 各种固体碱对于 $Me_3SiC \equiv CH$ 复分解反应(6.4.5 式)的催化活性[a]

催化剂	预处理	Al_2O_3上负载的碱性化合物/ mmol · g 氧化铝$^{-1}$	$Me_3SiC \equiv CSiMe_3$的产率/%[b]
KF/Al_2O_3	673 K, 3 h	5	77
KNH_2/Al_2O_3	573 K, 1 h	2.6	76
MgO	773 K, 3 h		74
$CsOH/Al_2O_3$	673 K, 3 h	5	74
KOH/Al_2O_3	673 K, 3 h	5	64
K_2CO_3/Al_2O_3	673 K, 3 h	5	11
CaO	998 K, 3 h		2

[a] 反应条件：293 K，30 min，催化剂重量 0.25 g，$Me_3SiC \equiv CH$ 13.5 mmol。

[b] 产率计算以 $Me_3SiC \equiv CH$ 为基准。

引自 T. Baba, A. Kato, H. Takahashi, F. Toriyama, H. Handa, Y. Ono, H. Sugisawa, *J. Catal.*, **176**, 488 (1988), p. 490, Table 1。

可能的机理如下：碱性位从 $Me_3SiC{\equiv}CH$ 抽取一个质子形成炔化物离子 $Me_3SiC{\equiv}C^-$，该离子进攻另一个反应物分子上的硅原子。这里，炔化物离子 $HC{\equiv}C^-$ 为离去基团。

$Et_3SiC{\equiv}CH$ 的复分解也可以发生，选择性地形成 $Et_3SiC{\equiv}CSiEt_3$。333 K 时 KF/Al_2O_3 和 KNH_2/Al_2O_3 上反应 2 h 产率分别为 84%和 47%。[2,3]

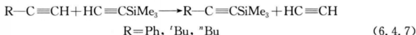


$$2Et_3SiC{\equiv}CH \longrightarrow Et_3SiC{\equiv}CSiEt_3 + HC{\equiv}CH \quad (6.4.6)$$

$Me_2(EtO)SiC{\equiv}CH$ 也可以发生复分解反应。KNH_2/Al_2O_3 和 KF/Al_2O_3 存在下 $Me_2(EtO)SiC{\equiv}CSi(EtO)Me_2$ 的产率分别为 77%和 61%。[2]

B. 炔烃的交叉复分解

如表 6.4.2 所示，在固体碱存在时炔烃与三甲基硅乙炔反应生成复分解产物。[2,3]



$$R{-}C{\equiv}CH + HC{\equiv}CSiMe_3 \longrightarrow R{-}C{\equiv}CSiMe_3 + HC{\equiv}CH$$
$$R{=}Ph,\ {}^tBu,\ {}^nBu \quad (6.4.7)$$

KF/Al_2O_3 和 K_2CO_3/Al_2O_3 最活泼，可得到高产率的 $R{-}C{\equiv}CSiMe_3$。

表 6.4.2　1-炔烃与 $Me_3SiC{\equiv}CH$ 的交叉复分解反应[a)]



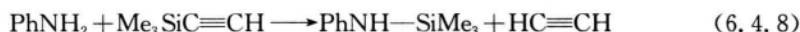
$$R{-}C{\equiv}CH + HC{\equiv}CSiMe_3 \longrightarrow R{-}C{\equiv}CSiMe_3 + HC{\equiv}CH$$

反应物	浓度/mmol	催化剂	反应温度/K	$R{-}C{\equiv}CSiMe_3$ 产率/%[b)]
$Ph{-}C{\equiv}CH$	9.0	KF/Al_2O_3	318	93
$Ph{-}C{\equiv}CH$	9.0	K_2CO_3/Al_2O_3	318	91
$Ph{-}C{\equiv}CH$	9.0	KNH_2/Al_2O_3	318	75
$Ph{-}C{\equiv}CH$[c)]	4.5	KF/Al_2O_3	318	81
t-Bu—C≡CH	8.0	KF/Al_2O_3	303	91
n-Bu—C≡CH	8.7	KF/Al_2O_3	318	87

a) 反应条件：催化剂 0.125 g，$R{-}C{\equiv}CH/Me_3SiC{\equiv}CH=2:1$，反应时间 2 h。
b) 以 $Me_3SiC{\equiv}CH$ 为基础计算 $R{-}C{\equiv}CSiMe$ 的产率。
c) $R{-}C{\equiv}CH/Me_3SiC{\equiv}CH=1:1$。
引自 Y. Ono, T. Baba, in: *Catalysis*, Vol. 15, p. 1, Royal Society of Chemistry (2000), p. 30, Table 1.7。

C. 三甲基硅乙炔与胺反应

固体碱对于胺与三甲基硅乙炔反应形成 Si—N 键十分有效。[4] 318 K 在 MgO 存在时苯胺与三甲基硅乙炔反应 20 h 可得到产率为 92%的 *N*-三甲基硅苯胺。K_2CO_3/Al_2O_3，KNH_2/Al_2O_3 和 KF/Al_2O_3 也对此反应有活性。



$$PhNH_2 + Me_3SiC{\equiv}CH \longrightarrow PhNH{-}SiMe_3 + HC{\equiv}CH \quad (6.4.8)$$

丁胺与三甲基硅乙炔反应得到产率为 45%的取代产物。

D. 炔烃与硅烷的脱氢耦合

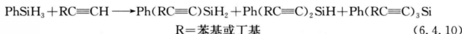
炔烃与二乙基硅烷的脱氢耦合可以在 KNH_2/Al_2O_3或 KF/Al_2O_3存在下进行。[3,5]在这个反应中，硅烷上离去的基团是氢化物离子。



$$RC\equiv CH + Et_2SiH_2 \longrightarrow RC\equiv CSi(Et_2)H + H_2 \qquad (6.4.9)$$

303 K 时在 KF/Al_2O_3存在下 3,3-二甲基-1-丁炔(3.0 mmol)与 Et_2SiH_2(1.5 mmol)在己烷中反应 2 h，得到产率为 83%(以硅烷为基准)的相应产物[$CH_3C(CH_3)_2C\equiv CSi(Et)_2H$]。与此类似，293 K 时 1-己炔与 Et_2SiH_2反应得到 $C_4H_9—CSi(Et)_2H$。

在 MgO 存在时苯硅烷与炔烃反应生成单炔基苯硅烷、双炔基苯硅烷和三炔基苯硅烷，并释放出氢气。[6]没有形成加氢硅烷化产物如烯基苯硅烷。

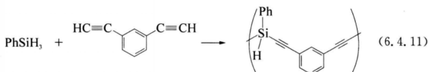


$$PhSiH_3 + RC\equiv CH \longrightarrow Ph(RC\equiv C)SiH_2 + Ph(RC\equiv C)_2SiH + Ph(RC\equiv C)_3Si$$

R=苯基或丁基 (6.4.10)

初活性很高，但活性下降很快。硅烷转化率的次序为 $Ph_2SiH_2 > PhMeSiH_2 > PhSiH_3$。室温下 $PhSiH_3$(5.3 mmol)和 1-己炔(13.7 mmol)反应时，$PhSiH_3$的转化率为 93%，产物是三种脱氢耦合产物的混合。363 K 时 $PhSiH_3$与苯乙炔反应，$PhSiH_3$的转化率为 88%。

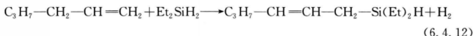
MgO 存在下间二乙炔苯与苯硅烷反应时会发生聚合反应。[7]



该聚合物能溶解在苯和 THF 中，在氩气气氛中加热失重很小。聚合物高抗热性能归因于 Si—H 和 C≡C 键参与的交联反应。

E. 炔烃与硅烷的脱氢耦合

KNH_2/Al_2O_3可催化 1-己烯和二乙基硅烷的反应。[3]

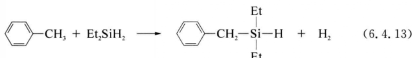


$$C_3H_7—CH_2—CH=CH_2 + Et_2SiH_2 \longrightarrow C_3H_7—CH=CH—CH_2—Si(Et)_2H + H_2 \qquad (6.4.12)$$

329 K 时 KNH_2/Al_2O_3(0.2 g)存在下 1-己烯(24 mmol)和 Et_2SiH_2(1.5 mmol)反应 20 h，得到耦合产物的产率为 22%(以硅烷为基准)。烯烃产物中 Z/E 的比例为 77/23。还发生 1-己烯的异构化反应。

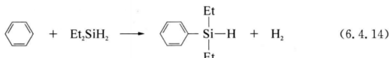
F. 烷基苯与硅烷的脱氢耦合

由于 KNH_2/Al_2O_3的强碱性，催化剂可活化 pK_a值为 35 的甲苯。329 K 在 KNH_2/Al_2O_3存在时二乙基硅烷与过量甲苯反应 20 h 和 40 h，生成二乙基苄基硅烷的产率分别为 74%和 85%。[8]



在 KNH_2/Al_2O_3 存在时其他烷基苯也可以与二乙基硅烷反应，选择性地生成相应的苄基硅烷。反应活性下降次序为：甲苯(74%)＞乙苯(23%)＞丙苯(7.0%)＞异丙苯(2.0%)，括号内的百分数是产物的产率。烷基苯带的酸性质子越多，与 Et_2SiH_2 反应的能力越高，说明固体碱上碱性位从烷基苯上抽取质子是决速步骤。

苯的 pK_a 值为 37，与异丙苯相当，预计苯可以发生类似的反应。329 K 时 KNH_2/Al_2O_3 存在下 Et_2SiH_2(3.1 mmol)与过量苯(68 mmol)反应 20 h，可得到产率为 7.5%的二乙基苯基硅烷。



G. 醇的脱氢硅烷化

Baba 等报道了 329 K KF/Al_2O_3 存在时在四氢呋喃中醇可以与二乙基硅烷反应，如表 6.4.3 所示。[4] 反应前，KF/Al_2O_3 在 673 K 真空中加热。



$$Et_2SiH_2 + 2ROH \longrightarrow Et_2Si(OR)_2 + H_2 \quad (6.4.15)$$

表 6.4.3 KF/Al_2O_3 上 Et_2SiH_2 与醇的反应

醇(ROH)	$Et_2Si(OR)_2$ 的产率/%
$CH_3CH_2CH_2OH$	89
$CH_2{=}CHCH_2OH$	78
$HC{\equiv}CCH_2OH$	66

反应温度 329 K，反应时间 20 h，醇 3 mmol，Et_2SiH 3 mmol，溶剂 THF 2 mL。
引自 T. Baba, Y. Kawanami, H. Yuasa, S. Yoshida, *Catal. Lett.*, **91**, 31 (2003), p. 32, Table 1。

Et_2SiH_2 与 1-丙醇反应 20 h 可选择性地得到产率为 89%的二乙基二丙氧基硅烷。烯丙醇和 2-丙烯-1-醇与 Et_2SiH_2 进行脱氢硅烷化反应，生成(2-丙烯基氧)硅烷和二乙基二(2-丙烯基氧)硅烷，产率分别为 78%和 66%。在前一个反应中还形成了副产物 1,1,3,3-四乙基-1,3-二丙烯基-2-氧二硅烷。

H. 烷氧基硅烷的歧化

硅烷 SiH_4 是半导体工业中最重要的化学品之一，因为高纯硅就是通过 SiH_4 热分解得到的。氯硅烷和烷氧基硅烷歧化可得到 SiH_4。烷氧基硅烷歧化通常使用均相碱催化剂如乙醇钠。

Suzuki 等报道层间含 Cl^- 或 CH_3O^- 离子的合成水滑石是三甲氧基硅烷歧化反应的

有效催化剂。[9]



$$4(CH_3O)_3SiH \longrightarrow SiH_4 + (CH_3O)_4Si \qquad (6.4.16)$$

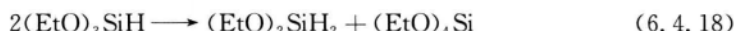
水滑石催化剂在 453 K 真空中干燥 2 h 去除层间水分子。使用含 Cl^- 的水滑石，323 K反应 6 h 三甲氧基硅烷的转化率达 92%。反应可在固定床连续反应器中进行。393 K 在 KF/Al_2O_3 上三甲氧基硅烷的转化率为 76%[10]，反应只形成硅烷和四甲氧基硅烷。由水滑石制备的混合氧化物也有活性，但活性低于 KF/Al_2O_3。

三乙氧基硅烷的气相歧化也可在 KF/Al_2O_3 和 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物（焙烧水滑石）上进行。[11]在三乙氧基硅烷的反应中，还形成了少量的二乙氧基硅烷。



$$(EtO)_3SiH \longrightarrow SiH_4 + (EtO)_2SiH_2 + (EtO)_4Si \qquad (6.4.17)$$

使用部分脱水的氢氧化钙可以选择性地得到 $(EtO)_2SiH_2$。[12]催化剂由 $Ca(OH)_2$ 在 573 K 惰性气体气氛中处理得到。XRD 图谱显示催化剂主要组分为 $Ca(OH)_2$。393 K 时 $(EtO)_4Si$ 和 $(EtO)_2SiH_2$ 的产率分别为 6% 和 5%，SiH_4 的产率非常低（0.3%），这表明实际发生的反应如下所示：

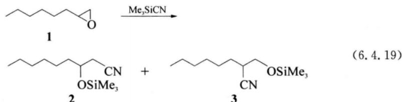


$$2(EtO)_3SiH \longrightarrow (EtO)_2SiH_2 + (EtO)_4Si \qquad (6.4.18)$$

当加热温度高于 673 K 时形成了 CaO。在这种情况下，$(EtO)_3SiH$ 转化率得到提高，SiH_4 和 $(EtO)_4Si$ 为主要产物。

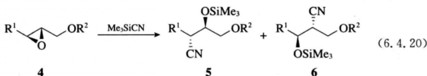
6.4.2 三甲基氰硅烷对环氧化物的开环

CaO 和 MgO 是 Me_3SiCN（TMSCN）对环氧化物亲核开环的有效催化剂。[13,14]通过氰化物对环氧化物上取代最少的碳的高立体选择性进攻，环氧化物定量转化成 β-三甲基硅氧基腈。例如，在 CaO 上 1,2-环氧辛烷 **1** 与 TMSCN 反应生成立体选择性超过 97% 的 3-（三甲基硅氧基）壬腈 **2**。



(6.4.19)

在 CaO 存在时 2,3-环氧-1-己醇（$R^1 = C_3H_7$，$R^2 = H$）与 TMSCN 反应生成高产率和高立体选择性（**5** ≫**6**）的产物 **5** 和 **6**。当 2,3-环氧-1-醇被乙酰化后立体选择性进一步提高，见表 6.4.4。



(6.4.20)

焙烧水滑石也是 TMSCN 对环氧化物开环的有效催化剂。[15]

表 6.4.4 反-2,3-环氧烷基醇-1 和其衍生物与 Me_3SiCN 的反应

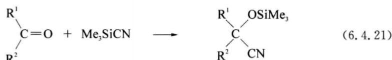
R^1	R^2	温度	时间/h	产率/%	5 : 6
C_3H_7	H	室温	4	86	89 : 11
C_3H_7	Ac	室温	4	91	96 : 4
C_3H_7	Ac	333 K	1	75	96 : 4
环己烷基	Ac	333 K	2	84	97 : 3

CaO(0.5 g)，环氧化物(0.5 mmol)以及 Me_3SiCN(1 mmol)，溶剂己烷。
引自 K. Sugita, A. Ohta, M. Onaka, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **64**, 1792 (1991), p. 1794, Table 3。

6.4.3 硅烷对双键的加成

A. 羰基化合物的硅腈化

三甲基氰硅烷(Me_3SiCN)亲核加成到羰基化合物，在合成有机化合物如氰醇和 β-氨醇中非常有用。该加成反应由固体碱催化剂催化。[16,17]



(6.4.21)

有活性的催化剂包括 CaF_2，$CaSiO_3$，水滑石，K_3PO_4，CaO 和 MgO。在 273 K CH_2Cl_2 中，苯甲醛、庚醛、2-辛酮、乙酰酮和苯甲酮的硅腈化反应在这些催化剂上都能得到很高的产率。在苯醌与 Me_3SiCN 的反应中，只得到单加合物。[16] 在 α,β-不饱和酮如环己烯-3-酮和 4-甲基-3-戊烯-2-酮的硅腈化反应中，有固体碱催化剂存在时可得到高立体选择性的 1,2-加成产物。另一方面，使用如 Fe-蒙脱土这样的固体酸催化剂则生成 1,4-加合物。

由水滑石焙烧制备的 $MgO-Al_2O_3$ 混合氧化物对于室温下己烷中醛、酮和不饱和羰基化合物与 Me_3SiCN 的硅腈化反应也具有很高的活性。[15] 如表 6.4.5 所示，反应可得到极佳的产率。

表 6.4.5 使用 $MgO-Al_2O_3$ 进行的羰基化合物与 Me_3SiCN 的硅腈化反应

项目	底　物	时间/min	产率/%
	$R-C(=O)-R'$		
1	R=Ph, R'=Me	5	97
2	R=$p-MeOC_6H_4$, R'=Me	5	95
3	R=$p-MeC_6H_4$, R'=Me	5	99

续 表

项目	底　　物	时间/min	产率/%
4	R=Ph，R′=Ph	5	99
5	R= ，R′=Me	5	97
6	R=Me，R′=n-C_6H_{13}	5	99
7	R=Ph，R′=H	5	99
8	R=o-$NO_2C_6H_4$，R′=H	5	90
9	R=o-$MeOC_6H_4$，R′=H	5	98
10	R=PhCH=CH，R′=H	60	90
11	R=Ph，R′=PhCH=CH	120	92
12	O	5	95
13	O	5	99
14	O	5	95
15	O CH_3	5	94
16	CH_3 CH_3 O CH_3 CH_3	30	98
17	CH_3—C(=O)—CH_2—C(=O)—OC_2H_5	300	90

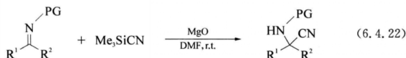
反应条件：羰基化合物(4 mmol)，三甲基氰硅烷(6 mmol)，催化剂(200 mg)，溶剂庚烷，室温。
引自 B. M. Choudary，N. Narender，V. Bhuma，*Synth. Commun.*，**25**，2829 (1995)，p. 2832，Table 1。

碱存在时 Me_3SiCN 的高反应活性归结为碱性位(如氧化物离子)对硅的强吸引力，使得硅的配位数由正常的 4 增加到 5 或 6，从而产生五或六配位的硅化合物。[15,16,19] 五或六配位的硅化合物比一般四配位的硅化合物具有更高的反应活性。[1]

二胺功能化的 MCM-41 和 N-辛基二氢咪唑啉氢氧化物接枝的氧化硅对于一系列羰基化合物的硅腈化反应有活性。[20,21]

B. 醛亚胺和酮亚胺与三甲基氰硅烷的反应

各种醛亚胺($R^1=H$)和酮亚胺(R^1, $R^2 \neq H$)与三甲基氰硅烷(TMSCN)的反应在纳米 MgO(590 $m^2 \cdot g^{-1}$)存在时温和反应条件下即可进行,生成 α,α-二取代的 α-氨腈。[22]



(6.4.22)

表 6.4.6 列出了 DMF 中酮亚胺与 TMSCN 反应的结果。在所有的反应中都能得到高产率相应的 α,α-二取代的 α-氨腈。由于非干燥的 DMF 作为溶剂比干燥的 DMF 更好,因而认为少量的水分对于提高反应速率非常重要。

作者提出反应是通过一个与 MgO 的 O^{2-}/O^{-} (Lewis 碱性位)配位的超价硅酸盐物种进行的,这一点被 ^{29}Si NMR 所证实。大多数由醛亚胺和酮亚胺得到的产物可以直接经酸水解形成相应的氨基酸。

表 6.4.6　纳米多孔 MgO 催化的各种酮亚胺与 Me_3SiCN 的反应[a)]

酮亚胺	时间/min	产率[b)]/%	酮亚胺	时间/min	产率[b)]/%
N-Ts, CH₃	45	97	N-Bzs, CH₃	60	96
N-Ts, CH₃, H₃CO	60	97	N-Me, CH₃	40	95
N-Ts, CH₃, Cl	55	93	N-Ts, CH₃	30	96
N-Ts	45	92	N-Bus, H₃C	45	91
N-Ts	90	97	N-Bus, N	30	94
N-Ts	60	94	N-Bus, N, CH₃	30	96

续 表

酮亚胺	时间/min	产率/%	酮亚胺	时间/min	产率/%
N-Bzs, CH₃, H₃CO	30	96	N-Bus, CH₃	15	91

Ts=对-甲苯磺酰基，Bzs=苯磺酰基，Me=甲磺酰基，Bus=叔丁磺酰基。

a) 反应条件：酮亚胺(1 mmol)，$(CH_3)_3SiCN$(1.5 mmol)，催化剂(0.05 g)，DMF(3 mL)，室温。

b) 分离产率。

引自 M. L. Kantam, K. Mahendar, B. Sreedhar, B. M. Choudary, *Tetrahedron*, **64**, 3351 (2008), p. 3354, Table 4。

C. 羰基化合物的加氢硅烷化

Izumi 和其同事们报道了在羟基磷灰石存在下酮、醛和酯与三乙氧基硅烷的加氢硅烷化反应。[19,23]



(6.4.23)

反应在 363 K 庚烷中进行，结果见表 6.4.7。不饱和羰基化合物如肉桂醛和亚苄基丙酮的硅烷化选择性地生成相应的 1,2-加成产物。CaO 和 MgO 也有活性，但它们的活性低于羟基磷灰石。$Ca(OH)_2$，$Mg(OH)_2$ 和 CaF_2 则完全没有活性。

表 6.4.7 固体碱催化的各种羰基化合物与硅烷的加氢硅烷化[a]

项 目	底 物	固体碱[b]	硅 烷	温度/℃(时间/h)	产率/%
1	庚 醛	HAp(羟基磷灰石)	$(EtO)_3SiH$	90(4)	81
2	苯甲醛	HAp	$(EtO)_3SiH$	90(2)	72
3		CaO	$(EtO)_3SiH$	90(1)	59
4	2-辛酮	HAp	$(EtO)_3SiH$	90(1)	93
5		CaO	$(EtO)_3SiH$	90(2)	71
6	环己酮	HAp	$(EtO)_3SiH$	90(1)	90
7		CaO	$(EtO)_3SiH$	90(2)	61
8		CaO	$PhMe_2SiH$	90(8)	0[c]
9		CaO	Et_3SiH	90(8)	0[c]
10		CaO	$(EtO)_3SiH$	90(2)	24[d]
11		CaO	$(EtO)_3SiH$	40(2)	0[e]
12	乙酰苯	HAp	$(EtO)_3SiH$	90(5)	72
13		HAp	$PhMe_2SiH$	90(20)	0

续 表

项 目	底 物	固体碱	硅 烷	温度/℃(时间/h)	产率/%
14	乙酰苯	HAp	Et_3SiH	90(23)	0
15		CaO	$(EtO)_3SiH$	90(7)	70
16		$Ca(OH)_2$	$(EtO)_3SiH$	90(21)	0
17		CaF_2	$(EtO)_3SiH$	90(21)	0
18	苯甲酮	HAp	$(EtO)_3SiH$	90(1)	82[f]
19		CaO	$(EtO)_3SiH$	90(1)	72[f]
20	苯酸乙酯	HAp	$(EtO)_3SiH$	90(20)	97[g]
21	己酸甲酯	HAp	$(EtO)_3SiH$	90(24)	44[g]
22	肉桂醛	HAp	$(EtO)_3SiH$	90(2)	70[h]
23	亚苄基丙酮	HAp	$(EtO)_3SiH$	90(3)	94[h]

a) 底物(1 mmol)和硅烷(1.5 mmol)在庚烷(6 mL)中与催化剂(0.5 g)混合。
b) HAp 和 CaF_2在 500℃和 0.5 Torr 下干燥 2 h。CaO 由 $Ca(OH)_2$在 500℃和 0.5 Torr(1 Torr=133.322 Pa)下焙烧 2 h制备。$Ca(OH)_2$为未处理的样品。
c) 观察到醛醇缩合反应。
d) 甲苯为溶剂。
e) CH_2Cl_2为溶剂。
f) 得到的是醇形态。
g) 使用 3 mmol $(Et)_3SiH$。
h) 1,2-还原产物(100%)。
引自 M. Onaka, K. Higuchi, H. Nanami, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **66**, 2638 (1993), p. 2642, Table 5。

醛和酮与烷基硅烷在固体碱存在下可以发生反应生成烷氧基硅烷,见表 6.4.8。[4,24] 例如,KF/Al_2O_3,K_2CO_3/Al_2O_3,KNO_3/Al_2O_3和 $KHCO_3/Al_2O_3$存在时在 DMF 中苯甲醛与三乙基硅烷反应得到高产率的苯甲氧基三乙基硅烷。



(6.4.24)

表 6.4.8 固体碱催化剂上醛或酮与烷基硅烷反应合成烷氧基硅烷

醛或酮	硅 烷	催化剂	还原温度/K	还原时间/h	烷氧基硅烷产率/%
PhCHO	Et_3SiH	KF/Al_2O_3	303	1	>99
PhCHO	Et_3SiH	K_2CO_3/Al_2O_3	303	1	99
PhCHO	Et_3SiH	KNO_3/Al_2O_3	303	1	96
PhCHO	Et_3SiH	$KHCO_3/Al_2O_3$	303	1	90
PhCHO	Et_3SiH	KNH_2/Al_2O_3	303	1	60
PhCHO	Et_3SiH	MgO	303	20	37
PhCHO	Et_3SiH	CaO	303	20	7

续　表

醛或酮	硅　烷	催化剂	还原温度/K	还原时间/h	烷氧基硅烷产率/%
PhCHO	Me_2PhSiH	KF/Al_2O_3	303	1	97
PhCHO	$(EtO)_3SiH$	KF/Al_2O_3	303	20	31
PhCOMe	Me_2PhSiH	KF/Al_2O_3	353	1	74
$n-C_6H_{13}COMe$	Me_2PhSiH	KF/Al_2O_3	353	1	32

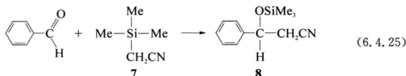
反应条件：催化剂 0.25 g，负载 K 盐的量 2.6 mmol・g^{-1}，醛或酮 2.5 mmol，硅烷 2.5 mmol，溶剂 DMF 2.5 mL。
引自 T. Baba，Y. Kawanami，H. Yuasa，S. Yoshida，*Catal. Lett.*，**91**，31 (2003)，p. 32，Table 2。

表 6.4.8 还显示在 KF/Al_2O_3存在时苯甲醛与二乙基苯基硅烷反应得到产率为 97%的二乙基苯基苄氧基硅烷。在己烷中或无溶剂条件下，加成反应不发生，取而代之的是苯甲醛的 Tishchenko 反应，生成高产率的苯甲酸苄酯。

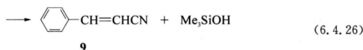
羟基磷灰石和 CaO 对于酮与烷基硅烷的加氢硅烷化反应没有活性(见表 6.4.7)。[19,23]

D. 苯甲醛与三甲基硅乙腈反应

苯甲醛与三甲基硅乙腈 **7** 在 THF 中反应生成产率为 81%的加成产物 3-苯基-3-(三甲基硅氧)丙腈 **8**。[4]反应还生成副产物肉桂腈 **9**，产率为 15%。



(6.4.25)

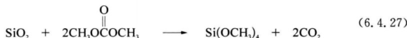


(6.4.26)

当 KNH_2/Al_2O_3用做催化剂时，**9** 是唯一的产物(产率为 49%)，E/Z 比为 94/6。

6.4.4　氧化硅与碳酸二甲酯的反应

氧化硅是非常稳定的氧化物，因此通过与氧化硅反应来制备有用的化学品较为少见。Ono 和同事们发现 500～600 K 时硅胶与碳酸二甲酯(DMC)在反应物氧化硅负载的催化剂作用下生成四甲氧基硅烷。[25,26]


$$SiO_2 + 2CH_3OC(=O)OCH_3 \longrightarrow Si(OCH_3)_4 + 2CO_2 \quad (6.4.27)$$

典型的实验操作如下：硅胶在催化材料(如 KOH)的水溶液中搅拌，353 K 蒸发干燥。负载了催化剂(131 mg)的硅胶填装在固定床流动反应器内，加热至反应温度。DMC 以 43 mmol・h^{-1}的流速通入反应器的预热区，产物$(CH_3O)_4Si$ 的形成速率用气相色谱仪每隔 3.5 min 自动进行测量。

图 6.4.1(a)表示的是不同温度下$(CH_3O)_4Si$ 形成速率随反应时间的变化。催化剂为

氢氧化钾，负载量为反应物硅胶的 5 *wt*%。在反应中速率都是先迅速增加随后逐渐减小直至零。反应初期速率的迅速增加表明在反应开始时催化剂与硅胶之间发生相互作用。图 6.4.1(b)表示的是根据图 6.4.1(a)中速率曲线计算得到的硅胶转化率。很显然硅胶完全转化为$(CH_3O)_4Si$，在温度高于 525 K 时反应在 1 h 内完成。除了 KOH，RbOH 和 CsOH 也是有效的催化剂。至于 NaOH，反应较慢，需要 3 h 硅胶才能完全转化。碱金属卤化物作为催化剂也很有效。CsF 和 CsOH 一样活泼。NaCl 也有活性虽然很低。

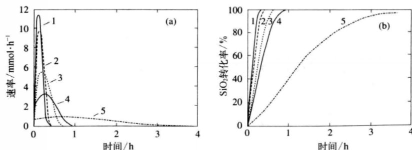


图 6.4.1　硅胶转化率和$(MeO)_4Si$形成速率与反应温度的关系

反应温度：(1) 600 K，(2) 575 K，(3) 550 K，(4) 525 K，(5) 500 K。DMC：96 kPa，43 mmol·h^{-1}。
(a) $(MeO)_4Si$ 形成速率　(b) SiO_2转化率
引自 Y. Ono，M. Akiyama，E. Suzuki，*Chem. Mater.*，**5**，442 (1993)，p. 443，Fig. 1。

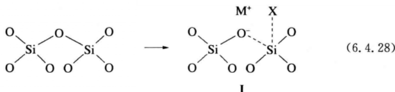
反应前负载催化剂的硅胶在 775 K 或 1 025 K 加热，反应速率可大大增加，表明硅胶与碱组分之间发生强相互作用。

除了硅胶外其他的氧化硅源也可与 DMC 发生反应。[27]介孔氧化硅 MCM－41 和硅胶一样活泼，表明介孔氧化硅的化学性质与无定形氧化硅十分接近。丝光沸石(Si/Al＝110)和硅沸石也可以与 DMC 反应完全。但是，低 SiO_2/Al_2O_3 比的沸石与 DMC 反应非常慢，说明 Si—O—Si 键远比 Si—O—Al 键容易断裂。

稻壳燃烧得到的稻壳灰是一个高氧化硅含量的材料，其中的氧化硅为无定形且反应活性高。稻壳灰(SiO_2含量为 91.7%)负载 KOH 后可与 DMC 反应。[28]623 K 时 1 h 内约 95%的氧化硅发生反应，因此稻壳灰中大部分 SiO_2 可作为$(CH_3O)_4Si$ 被抽提，其他的金属氧化物组分则留在反应器中。这个反应提供了一条由包括稻壳灰在内的低级氧化硅来制备纯$(CH_3O)_4Si$ 的简便方法。

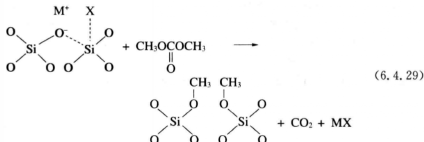
硅胶也可与碳酸二乙酯反应。在这个反应中，氯化钠作为催化剂最有效。[26]700 K 时硅胶完全转化为$(CH_3O)_4Si$ 只需 4 h。

氧化硅与 DMC 反应的可能机理如下。[26]氧化硅表面可以通过两种方式被活化。活化通过 Si—O—Si 键与催化剂(MX)相互作用发生断裂而引发。

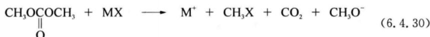


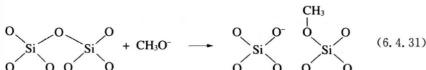
(6.4.28)

表面物种 **I** 可以与 DMC 反应使 MX 再生。

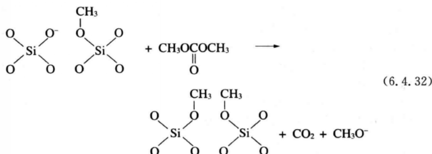


活化也可以通过与 DMC 相互作用而发生。DMC 可以直接与催化剂作用形成一个有反应活性的物种(CH_3O^-)，再与 Si—O—Si 键反应。





一旦含 SiO^- 的活性表面物种通过反应(6.4.31)形成，这个表面物种直接与 DMC 反应形成 Si—OCH_3，完成 Si—O—Si 键的断裂。



由于反应(6.4.32)使 CH_3O^- 再生，Si—O—Si 断裂可以由反应(6.4.31)和(6.4.32)的重复进行来继续。

一旦氧化硅表面的几层被反应掉，新暴露的表面可能比原表面更活泼。反应可以简单地通过(6.4.31)和(6.4.32)的重复进行来实现。这可以解释反应早期速率的加快。

含水的氧化钛($TiO_2 \cdot nH_2O$，$n=0.15\sim1.23$)负载 NaOH 后可与碳酸二烷基酯反应生成四烷氧基钛，得到的样品不含杂质氯。[29] 在 473～573 K 高压釜中反应可得到高产率的四乙氧基钛和四丙氧基钛。

参考文献

[1] R. Corriu, *Pure Appl. Catal.*, **60**, 99 (1988).
[2] T. Baba, A. Kato, H. Takahashi, F. Toriyama, H. Handa, Y. Ono, H. Sugisawa, *J. Catal.*, **176**, 488 (1988).
[3] Y. Ono, T. Baba, in: *Cataysis*, Vol. 15, p. 1, Royal Society of Chemistry (2000).
[4] T. Baba, Y. Kawanami, H. Yuasa, S. Yoshida, *Catal. Lett.*, **91**, 31 (2003).
[5] T. Baba, A. Kato, H. Yuasa, F. Toriyama, H. Handa, Y. Ono, *Catal. Today*, **44**, 271 (1998).
[6] M. Itoh, M. Mitsuzuka, T. Utsumi, K. Iwata, K. Inoue, *J. Organometal. Chem.*, **476**, C30 (1994).
[7] M. Itoh, M. Mitsuzuka, K. Iwata, K. Inoue, *Macromolecules*, **27**, 7917 (1994).
[8] T. Baba, H. Yuasa, H. Handa, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **50**, 83 (1998).
[9] E. Suzuki, M. Okamoto, Y. Ono, *Chem. Lett.*, **18**, 1487 (1989).
[10] E. Suzuki, Y. Nomoto, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **43**, 155 (1997).
[11] E. Suzuki, Y. Nomoto, M. Okamoto, Y. Ono, *Appl. Catal. A*, **167**, 7 (1998).
[12] E. Suzuki, Y. Nomoto, M. Okamoto, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **48**, 75 (1997).
[13] K. Sugita, A. Ohta, M. Onaka, Y. Izumi, *Chem. Lett.*, **19**, 481 (1990).
[14] K. Sugita, A. Ohta, M. Onaka, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **64**, 1792 (1991).
[15] B. M. Choudary, N. Narender, V. Bhuma, *Synth. Commun.*, **25**, 2829 (1995).
[16] M. Onaka, K. Higuchi, K. Sugita, Y. Izumi, *Chem. Lett.*, **18**, 393 (1989).
[17] K. Higuchi, M. Onaka, Y. Izumi, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 1035 (1991).
[18] K. Higuchi, M. Onaka, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **66**, 2016 (1993).
[19] Y. Izumi, H. Nanami, K. Higuchi, M. Onaka, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4741 (1993).
[20] M. L. Kantam, F. Sreekanth, P. L. Santhi, *Green Chem.*, **2**, 47 (2000).
[21] K. Yamaguchi, T. Imago, Y. Ogasawara, J. Kasai, M. Kotani, N. Mizuno, *Adv. Synth. Catal.*, **148**, 1516 (2000).
[22] M. L. Kantam, K. Mahendar, B. Sreedhar, B. M. Choudary, *Tetrahedron*, **64**, 3351 (2008).
[23] M. Onaka, K. Higuchi, H. Nanami, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc.*, *Jpn.*, **66**, 2638 (1993).
[24] Y. Kawakami, H. Yuasa, F. Toriyama, S. Yoshida, T. Baba, *Catal. Commun.*, **4**, 455 (2003).
[25] E. Suzuki, M. Akiyama, Y. Ono, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 136 (1992).
[26] Y. Ono, M. Akiyama, E. Suzuki, *Chem. Mater.*, **5**, 442 (1993).
[27] Y. Ono, *Appl. Catal. A*, **155**, 133 (1997).
[28] M. Akiyama, E. Suzuki, Y. Ono, *Inorg. Chim. Acta*, **207**, 259 (1991).
[29] E. Suzuki, S. Kusano, H. Hatayama, M. Okamoto, Y. Ono, *J. Mater. Chem.*, **7**, 2049 (1997).

6.5 固体碱催化不对称合成

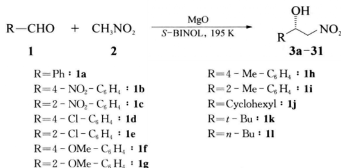
6.5.1 手性助剂存在下金属氧化物催化不对称合成

Choudary 和同事们发现在手性助剂存在下纳米 MgO 可催化有高对映选择性的反应。[1~4]催化的活性和产物的 ee 值与 MgO 来源、手性化合物、反应温度和溶剂有关。无论

是活性还是对映选择性，气溶胶法制备的纳米 MgO 晶体（NAP－MgO，～600 $m^2 \cdot g^{-1}$）都是最好的。反应温度低时得到的 ee 值更高。

在(*S*)-(－)-1,1－二-2－萘酚[*S*－BINOL]存在时 NAP－MgO 催化剂上取代的苯甲醛与硝基甲烷可发生手性的硝基醛醇缩合。[1]硝基甲烷与芳香醛或脂肪醛的反应结果见表 6.5.1。

表 6.5.1　195 K 时 MgO 催化的各种醛与硝基甲烷的不对称 Henry 反应[a]



项目	底物	时间/h	产物	产率[b]/%	ee[c]/%
1	**1a**	12	**3a**	95	90
2	**1b**	18	**3b**	95	98
3	**1c**	15	**3c**	95	80
4	**1d**	16	**3d**	90	98
5	**1e**	15	**3e**	90	77
6	**1f**	20	**3f**	80	85
7	**1g**	20	**3g**	95	70
8	**1h**	15	**3h**	90	70
9	**1i**	15	**3i**	90	60
10	**1j**	18	**3j**	80	86
11	**1k**	18	**3k**	70	70
12	**1l**	15	**3l**	70	60

[a] 反应条件：苯甲醛(1.0 mmol)，硝基甲烷(5.0 mmol)，NAP－MgO(0.125 g)，干 THF(5 mL)，*S*－BINOL(0.040 g)。
[b] 分离产率。
[c] 确定的绝对构型是 *S*。
引自 B. M. Choudary, K. V. S. Ranganath, U. Pal, M. L. Kantam, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13167 (2005), p. 13169, Table 5。

带有叔碳中心的手性 β－硝基－α－羟基酯也可以在 NAP－MgO 和 *S*－BINOL 存在下由 α－酮酯和硝基甲烷反应得到。

$$R-CO-CO_2Et + CH_3NO_2 \xrightarrow[S\text{-BINOL, 195 K}]{\text{NAP-MgO}} R-C(OH)(CO_2Et)-CH_2NO_2 \quad (6.5.1)$$

$R=CH_3, C_2H_5$

对于查耳酮与硝基甲烷/2-硝基丙烷的不对称 Michael 加成，THF 中的(1*R*,2*R*)-(−)-1,2-二氨基环己烷是最有效的手性助剂。[1]例如，253 K 时查耳酮与硝基甲烷反应 12 h 得到 Michael 加成产物的产率为 95%，ee 值为 96%，绝对构型是 *R*。对于查耳酮与丙二酸酯的不对称 Michael 加成，(1*R*,2*R*)-(+)-1,2-二苯基乙烯二胺(DPED)最有效。[2]查耳酮与丙二酸二甲酯反应得到的产率为 93%，ee 值为 82%。DPED 对于环烯酮与丙二酸酯的 Michael 加成反应也有效，见表 6.5.2。[2]

表 6.5.2 DPED 存在下纳米多孔 MgO 催化的环烯酮与丙二酸酯的不对称 Michael 加成

$$\text{环烯酮}(n) \xrightarrow[\text{DPED, THF, 253 K}]{H_2C(COOR)_2\text{, NAP-MgO}} \text{3-}[CH(CO_2R)_2]\text{-环烷酮}^*$$

项 目	n	R	时间/h	产率[a]/%	ee[b]/%
1	1	Me	12	94	84
2	1	Et	12	93	86
3	2	Me	16	95	90
4	2	Et	16	90	90
5	3	Me	24	96	94
6	3	Et	24	90	96

反应条件：烯酮(1.0 mmol)，丙二酸酯(5.0 mmol)，NAP-MgO(1.25 g)，干 THF(5 mL)。所有反应中都使用 25 mol%的配体。

a) 分离产率。

b) HPLC 分析，手性 AS 色谱柱(2-丙醇-己烷(1:9)，0.5 mL/min，$\lambda_{max}=210$ nm)确定 ee 值。

引自 M. L. Kantam, K. V. S. Ranganath, K. Mahendar, L. Chakrapani, B. M. Choudary, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 7646 (2007), p. 7648, Table 3。

(1*R*,2*R*)-(+)-1,2-二氨基环己烷对于有取代基的苯甲醛与丙酮的不对称醛醇缩合反应有效。[3]253 K 时得到 ee 值为 15%～60%。

纳米 MgO 晶体的高活性归因于其高浓度的边/角。当 MgO 表面的 OH 基团被硅烷化后 ee 值为零，说明羟基参与了对映选择性的产生。[1]

文献报道了通过 Claisen-Schmidt 缩合和叔丁基过氧化氢(TBHP)不对称环氧化两锅反应合成手性的环氧酮。[4]

$$Ar^1COCH_3 + Ar^2CHO \xrightarrow[\text{2. TBHP, 298 K, (+)DET}]{\text{1. NAP-MgO, Toluene, 383 K}} Ar^2\text{-环氧-}COAr^1 \quad (6.5.2)$$

两个反应都由 MgO 催化。只有纳米 MgO 晶体在(+)-酒石酸二乙酯(DEF)存在时表现出高的对映选择性。苯甲酮与苯甲醛反应生成相应环氧化物的产率为 70%，ee 值为 90%。2-呋喃基甲基酮和 2-噻吩基甲基酮与苯甲醛反应，相应产物的产率分别为 70%和 68%，ee 值分别为 84%和 68%。

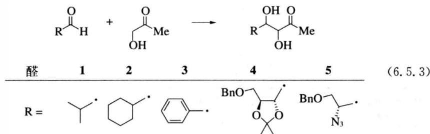
当 Al_2O_3吸附 L-脯氨酸并用做对硝基苯甲醛与丙酮的醛醇缩合反应的催化剂时，产物的绝对构型从没有脯氨酸时的 *R*(68%ee)变到 *S*(21%ee)。[5] Al_2O_3上的羟基被认为参与了对映选择性的倒置。事实上，在硅烷化的 Al_2O_3和 α-Al_2O_3上，反应的主要产物为 *R* 构型，ee 值为 64%。

6.5.2 负载型手性化合物催化不对称合成

多相化的手性胺被用于 Michael 加成反应。MCM-41 上接枝金鸡纳啶和弱金鸡纳碱后用于 2-氧环戊烷羧酸乙酯和丁烯酮的 Michael 加成。[6] 金鸡纳啶接枝的 MCM-41 上加成产物的产率为 80%，ee 值为 47%。弱金鸡纳碱接枝的 MCM-41 上得到的对映选择性要比金鸡纳啶接枝的低得多。

将几种手性胺负载于氧化硅、MCM-41 和 ITQ-2 上，并用于 2-氧环戊烷羧酸乙酯的 Michael 加成制备丙烯醛。[7] 多相化的胺具有比均相更高的反应速率。但是，对映选择性较低或中等(5%～60%)，具体与载体有关。

Calderón 等报道了利用后合成方法制备 L-脯氨酸固定的 MCM-41(MCM-Pro)，并用其催化羟基丙酮与不同醛的不对称醛醇缩合。[8]



(6.5.3)

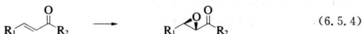
室温和 363 K 时在 L-脯氨酸和 L-脯氨酸接枝的 MCM-41(MCM-Pro)存在下分别进行了不同醛的缩合反应。脯氨酸催化的反应需要强极性溶剂，而利用多相化催化剂反应在非极性溶剂中也能进行。立体选择性与反应和催化剂都有关系。对于醛 **1** 和 **2**，L-脯氨酸和 MCM-Pro 都给出了非常高的对映选择性，反-(1*S*,2*S*)-二醇是主要产物。但是，对于醛 **3** ～**5** 不同催化剂上得到不同的立体选择性。在 L-脯氨酸存在下苯甲醛 **3** 生成反-(1*S*,2*S*)-二醇，反/顺比为 2.5∶1。另一方面，MCM-Pro 上得到的混合物，顺式产物略多。对于 L-苏糖衍生物 **4**，从 L-脯氨酸到 MCM-Pro 反应的对映选择性是倒转的。对于叠氮化醛 **5**，MCM-Pro 上结果较差。微波辐照可大大缩短反应时间，而且对于大多数的醛反应产率也可提高。表 6.5.3 列出了微波辐照下的反应结果。

表 6.5.3　微波加热时 DMSO 中 L-脯氨酸和 L-脯氨酸接枝的 MCM-41 催化的不对称醛醇缩合反应(6.5.3 式)

醛	催化剂[a]	时间/min	产率/%	d. r.[b]	ee[c]/%
1	A	10	60	>20∶1	>99
1	B	10	60	>20∶1	>99
2	A	10	90	>20∶1	>99
2	B	10	90	>20∶1	>99
3	A	10	65	2.2∶1	75
3	B	30	70	1∶1.4	80
4	A	10	60	2.1∶1	—
4	B	25	60	1∶1.6	—
5	A	10	65	3∶1	—
5	B	15	55	1∶1.3	—

[a] A=L-脯氨酸，B=MCM-Pro(0.52 mmol·g^{-1})。
[b] d. r. =反/顺。该比例用^1H NMR 或 GC 确定。
[c] ee 值由手性相 GC 测定. 所有数据指主要的非对映体。
引自 F. Calderón, R. Fernández, F. Sánchez, A. Fernández-Mayoralas, *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 1395 (2005), p. 1397, Table 4。

利用聚-(L)-亮氨酸(PLL)接枝的氧化硅作催化剂进行 α,β-不饱和酮不对称环氧化反应(Juliá-Colonna 反应)。[9,10]



(6.5.4)

在氧化硅上接枝聚-(L)-亮氨酸的方法有两种，如图 6.5.1 所示。第一种方法[图 6.5.1(a)]，用(3-氨丙基)三乙氧基硅烷(APTESi)对氧化硅进行功能化，然后在功能化的氧化硅上进行(L)-亮氨酸-N-羧基环内酸酐(NCA)聚合生成聚-(L)-亮氨酸(PLL)接枝的氧化硅催化剂(氧化硅-AP-PLL)。第二种方法[图 6.5.1(b)]，用 APTESi 引发 L-脯氨酸 NCA 聚合形成 AP-PLL，然后通过表面 OH 与端基$(EtO)_3Si$ 反应把 AP-PLL 键合到氧化硅的表面，生成催化剂 AP-PLL-氧化硅。聚合度 *n* 可以改变。

在过碳酸钠($Na_2CO_3 \cdot 3/2H_2O_2$, 1.6 mmol)对查耳酮(1.0 mmol)的环氧化反应中，反应物和 0.1 mmol 催化剂在室温下二甲醚(5mL)和水(5 mL)中搅拌 4 h。[10]硅胶-AP-PLL 上产率和 ee 值分别为 92%和 91%，而在 AP-PLL-硅胶上则分别为 91%和 95%。而且，硅胶-AP-PLL 催化剂上活性和对映选择性随重复利用次数增加而下降。另一方面，AP-PLL-硅胶可以再生，循环使用 6 次催化活性和对映选择性没有明显降低。

Choudary 等用离子交换或直接合成方法把手性有机分子 L-脯氨酸和 *S*-BINOL 引入到水滑石中。[11]所得材料用做醛醇缩合和 Michael 加成反应的催化剂。所得产物的产率很高，但 ee 值较低。

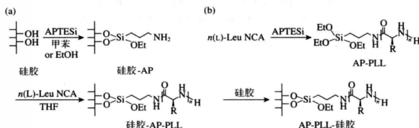


图 6.5.1 硅胶- AP - PLL(a)和 AP - PLL -硅胶(b)的制备示意图

引自 F. Yang, L.-M. He, H. Li, G. Zou, J. Tang, M.-Y. He, *J. Mol. Catal. A*, **273**, 1 (2007), p. 2, Figs. 1 & 2。

L-脯氨酸阴离子可以利用记忆效应引入到水滑石层间,并用于不对称的醛醇缩合[12]和 Michael 加成[13]。对于苯甲醛和丙酮的醛醇缩合,L-脯氨酸负载的水滑石得到很好的产率(90%)和很高的 ee 值(94%)。[12]对于 Michael 加成反应,诸如丙酮与 β-硝基苯乙烯加成和硝基甲烷与苯亚甲基丙酮或环状不饱和羰基化合物加成,则观察到了对映选择性的倒转。在硝基甲烷与 2-环己烯-1-酮的 Michael 加成中,100%转化率时 ee 值达到了 61%。这说明水滑石在不对称反应中充当了共催化剂。[13]

在环己酮和 4-硝基苯甲醛的不对称醛醇缩合反应中,L-脯氨酰胺功能化的介孔氧化硅表现出高的对映选择性(91%)。[14]L-脯氨酰胺功能化的介孔氧化硅可以由共缩合法制备,也可以由嫁接法合成。

对映体富集的 α-氟代托品酮固定的介孔 MCM-41 和无定形氧化硅可以促进一些反式取代和三取代的烯烃如 1-苯基环己烯与过硫酸氢钾($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$)环氧化反应的立体选择性,使其 ee 值达到 80%。[15]催化剂可重复利用至少三次性能没有变化。

在 MCM-41 类型的硅铝酸盐表面固定(1*R*,2*S*)-(-)-麻黄碱后可作为手性助剂用于二乙基锌与苯甲醛的不对称加成。[16]其反应速率和 ee 值(64%)与均相催化接近。该反应也使用过脯氨酸衍生物功能化的 SBA-15。[17]催化剂非常活泼且选择性地生成(*S*)-1-苯基丙醇,ee 值约 66%。

在最近的一篇综述中可以找到更多的使用负载手性有机物催化剂的例子。[18]

6.5.3 手性沸石类材料催化不对称合成

有报道合成了手性的含锗沸石类材料 $Ge_9O_{19}(OH)_2(N_2C_4H_{10})_2(N_2C_2H_8)0.5H_2O$,称为 ICMM6。[19]其 3D 骨架中含三种相互连接的螺旋形 8-,11-和 11-元环孔道。该材料是醛类的 Michael 加成和缩醛反应有效的手性催化剂。

在摩尔比为 1 的苯硫酚与 5-甲氧基-2,5(*H*)呋喃的 Michael 加成反应中,转化率在 1.2 h 内即达 100%,对映体过量 30%。

参考文献

[1] B. M. Choudary, K. V. S. Ranganath, U. Pal, M. L. Kantam, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13167 (2005).

[2] M. L. Kantam, K. V. S. Ranganath, K. Mahendar, L. Chakrapani, B. M. Choudary, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 7646 (2007).

[3] B. M. Choudary, L. Chakrapani, T. Ramani, K. V. Kumar, M. L. Kantam, *Tetrahedron.*, **62**, 9571 (2006).

[4] B. M. Choudary, M. L. Kantam, K. V. S. Ranganath, K. Mahendar, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3396 (2004).

[5] L. Zhong, J. Xiao, C. Li, *J. Catal.*, **243**, 442 (2006).

[6] A. Corma, S. Iborra, I. Rodriguez, M. Iglesia, F. Sánchez, *Catal. Lett.*, **82**, 237 (2002).

[7] A. Fuerte, A. Corma, F. Sánchez, *Catal. Today*, **107/108**, 404 (2005).

[8] F. Calderón, R. Fernández, F. Sánchez, A. Fernández-Mayoralas, *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 1395 (2005).

[9] H. Yi, G. Zou, Q. Li, Q. Chen, J. Tang, M.-Y. He, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 5665 (2005).

[10] F. Yang, L.-M. He, H. Li, G. Zou, J. Tang, M.-Y. He, *J. Mol. Catal. A*, **273**, 1 (2007).

[11] B. M. Choudary, B. Kavita, N. S. Chowdari, B. Sreedhar, M. L. Kantam, *Catal. Lett.*, **78**, 373 (2002).

[12] Z. An, W. Zhang, H. Shi, J. He, *J. Catal.*, **241**, 319 (2006).

[13] S. Vijakumar, A. Dhakshinamoothy, K. Pitchumani, *Appl. Catal. A*, **340**, 25 (2008).

[14] J. Gao, J. Lin, D. Jiang, B. Xiao, Q. Yang, *J. Mol. Catal. A*, **313**, 79 (2009).

[15] G. Sartori, A. Armstrong, R. Maggi, A. Mazzacani, R. Sartorio, F. Bigi, B. Dominguez-Fernandez, *J. Org. Chem.*, **68**, 3232 (2003).

[16] S. Abramson, M. Laspéras, A. Galarneau, D. Desplantier-Giscard, D. Brunel, *Chem. Commun.*, 1773 (2000).

[17] L.-H. Hsiao, S.-Y. Chen, S.-J. Huang, S.-B. Liu, P.-H. Chen, J. C.-C. Chan, S. Chen, *Appl. Catal. A*, **159**, 96 (2009).

[18] M. Benaglia, *New J. Chem.*, **30**, 1525 (2006).

[19] M. E. Medina, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, *Chem. Mater.*, **16**, 594 (2004).

6.6 固体碱作催化剂载体

6.6.1 固体碱对金属催化剂的促进作用

A. Ru 催化剂上合成氨

众所周知,钌催化剂是氮气活化或合成氨最活泼的催化剂。碱金属助剂的加入可大大增加催化活性。

Aika 等研究了合成氨中 Ru 催化剂的载体效应。[1,2]表 6.6.1 列出了各种负载 Ru 催化剂上合成氨反应的转换频率(TOF)。[1] Ru 负载在碱土金属氧化物上表现出比负载在 Al_2O_3或 TiO_2上更高的 TOF。XPS 研究表明 Ru 从碱土金属氧化物得到电子。Ru 催化剂上负载碱性化合物如 CsOH,其 TOF 可进一步提高。得出的结论是载体或助剂给 Ru

电子可促进 N_2 的解离，也就是促进合成氨的决速步骤。$^{14}N_2$-$^{15}N_2$ 交换速率也表现出相同次序，如 Ru-Cs/MgO>Ru/MgO>Ru/Al_2O_3。[3]

表 6.6.1 673 K 时 80 kPa (N_2+$3H_2$) 下 2 *wt*%Ru 催化剂上合成氨的载体效应

载　体	速率/μmol NH_3 · h^{-1} · g^{-1}
MgO (16 m^2 · g^{-1})	379
MgO (90 m^2 · g^{-1})	364
CaO	176
Al_2O_3	62
TiO_2	5
Nb_2O_3	7

载体 773 K 加热，浸渍 $Ru_3(CO)_{12}$。
所有催化剂反应前在氢气气氛中 673 K 处理 4 h。
引自 K. Aika, T. Takano, S. Murata, *J. Catal.*, **136**, 126 (1992), p. 128, Table 1。

用氮气吸附的红外光谱证实了载体和助剂的效应。[4]在负载 Ru 金属的 Al_2O_3 和 MgO 上分别观察到了氮气吸附的 2 214 cm^{-1} 和 2 158 cm^{-1} 峰。负载 Cs 后吸收峰发生红移，Ru-Cs/Al_2O_3 为 2 095 cm^{-1}，Ru-Cs/MgO 为 1 910 cm^{-1}。此波数反映的是 N-N 键的强度。波数越低的催化剂(表面 Ru 电子富集)活性越高。

还研究了负载 Ru 沸石上的氨合成，发现一系列碱金属离子交换的 X 和 Y 沸石对于温度在 573～723 K 的 NH_3 合成有活性。[5]KX 负载 Ru 比 NaX 和 KY 负载 Ru 要更活泼，表明沸石骨架碱性的重要性。HY 负载 Ru 最不活泼。在这个工作中，CsX 没有 KX 活泼。这是因为 Cs 交换度低以及有剩余质子的存在。

Fishel 等也研究了沸石负载 Ru 催化剂对于 NH_3 合成的催化活性。[6,7]在这个工作中，Ru/CsX 比 Ru/KX 活性高，可能是因为催化剂具有更高的 Cs^+ 交换度。Ru/CsX 的活性与 Ru/MgO 相似。他们还发现碱土金属离子交换的沸石(BaX, CaX)负载 Ru 后的活性要远高于 CsX，虽然具体原因还不清楚。

B. *沸石负载过渡金属上的烃类反应*

碱金属离子交换的 L 沸石负载 Pt 对于己烷转化成苯的反应表现出高活性和高选择性。L 沸石对于芳构化极佳的催化性能被认为与阳离子对 Pt 电子价态的作用、沸石孔道的几何结构或金属簇大小有关。

773 K 时负载 Pt 的 L 沸石上反应转化率和苯选择性的次序为 LiL<NaL<RbL<CsL[8]，与 383 K 时苯加氢的活性次序相同。该次序表明沸石的碱性对于沸石中 Pt 颗粒的催化活性有很强的影响。Davis 和 Derouane 报道在 MgO-Al_2O_3 混合氧化物 (Mg/Al=5) 上己烷反应的活性和选择性与 KL 沸石相近，并且认为 L 沸石的高芳构化选择性不能归因于沸石孔道的几何结构，重申了芳构化反应中载体碱性的重要性。[9,10]

有报道研究了碱金属离子交换的 β 沸石负载 Pt 催化剂上己烷的转化率与金属离子的关系。[11,12] Pt/Csβ 上芳烃的选择性为 30%～45%，Pt/Kβ 上只有 10%～12%，而在 Pt/Rbβ 和 Pt/Naβ 上则低于 8%。相反，Pt/Kβ、Pt/Rbβ 和 Pt/Naβ 上更倾向于己烷异构化形成 2-和 3-甲基戊烷。

Besoukhanova 等发现在 Pt/KL 上除了通常的 CO 线式吸附和桥式吸附外，还观察到 2 060～2 065 cm^{-1} 的线式吸附，说明 Pt 颗粒是富电子的。[8] 类似的结果在其他一些工作中也有报道。在 NaX 和 Pt/MgO-Al_2O_3(Mg/Al=5)上除了通常的 CO 线式吸附和桥式吸附外，还分别观察到了 1 970 和 1 965 cm^{-1} 处的第三个峰[13~15]，这些峰可归属为与碱性位有强相互作用的 Pt 上 CO 的线式吸附。对于 Pt/MgO-Al_2O_3(Mg/Al=3)第三个峰位于 1 930 cm^{-1} 处[16]，对 Pt/Csβ 则位于 1 985 cm^{-1} 处[12]。Pd/MgO-Al_2O_3 上还观察到了峰的反向位移。[17]

Lane 等在 Pt/KL、Pt/K-MFI、Pt/K-SiO_2，Pd/KL 和 Pd/BaL 上也观察到了第三个峰。[18] 但是作者把这个峰归属为 O 原子与碱金属离子有相互作用的 CO 线式吸附。

ETS-10，一种微孔结构的钛硅酸盐，具有碱性质。负载 Pt 的 ETS-10(Na/K=3.4)对于己烷脱氢环化制苯的反应也表现出高选择性。[19] 773 K 时负载 Pt 的碱金属离子交换 ETS-10 上己烷转化率和苯选择性的增加次序都是 Li<Na<K<Rb<Cs。[20] 苯的产率从 Pt/Li-ETS-10 的 1.3%增加至 Pt/Cs-ETS-10 的 39.5%。CO_2-TPD 和氧离子 XPS 的结果表明 Ba-ETS-10 的碱性与 Cs-ETS-10 相当，Pt/Ba-ETS-10 表现出比 Pt/Cs-ETS-10 更高的活性和选择性。转化率为 85.9%时苯的产率为 52.1%。

负载 Pt 的 Y 沸石上苯加氢反应也受沸石阳离子的影响。[21] 随着沸石碱性增加反应的转换频率下降而活化能增加。CO 吸附峰的波数与催化活性同步变化。这些都是由于碱性沸石骨架向 Pt 颗粒转移电子引起的。

Bai 和 Sachtler 研究了负载 Pd 的碱金属离子交换 Y 沸石上甲基环戊烷的转化。[22] 甲基环戊烷发生三种反应：开环成己烷和甲基戊烷，扩环成环己烷和苯，还有裂解。开环反应的速率下降次序为 Pd/KY>Pd/NaY>Pd/LiY，而扩环反应则正好相反，也就是 Pd/LiY>Pd/NaY>Pd/KY。扩环反应速率随沸石碱性增加而减小的原因可归结为碱金属离子的出现减弱了质子的酸强度，而开环反应速率随沸石碱性增加而增加是因为电子向 Pd 原子簇转移。

Pt 负载的 Hβ，Naβ 和 Csβ 样品的 X 射线光电子能谱结果显示铂的电子结合能随沸石碱性增加而减小，说明电子由沸石转移至 Pt 颗粒。[23]

Mojet 等制备了不同 K 含量的 Pt 和 Pd 负载的 L 沸石，研究其对新戊烷的氢解。[24] 氢解反应的催化活性随 K 含量的增加而显著上升。他们用金属电离电位的变化解释了 IR，XPS 和 XANES 的结果。该变化是由金属粒子和载体氧离子之间的库仑引力引起的。此模型排除了电子转移的需要。

载体的酸碱性对于负载 Pd 和 Pt 的 γ-Al_2O_3 和 ZrO_2 上 C_3H_6 和 C_3H_8 的燃烧反应具有很大的影响。[25] 载体的酸碱性可以通过载体浸渍 NaOH 和 H_2SO_4 溶液来加以调变。表 6.6.2 列出了 Pt 催化剂上 C_3H_6 和 C_3H_8 氧化的起始温度。对于 C_3H_6，碱性载体起始温度更低(活性更高)，而对于 C_3H_8，酸性载体的起始温度更低。对于 C_3H_6，其在酸性载体上

的吸附更强，反应速率因此受到抑制。另一方面，在 C_3H_8 的氧化反应中，底物的吸附是反应决速步骤，金属 Pt 表面电子密度的减少可促进吸附。这就造成酸性载体上 Pt 的活性更高。负载 Pd 的 Al_2O_3 和 ZrO_2 催化剂表现出同样的规律。

表 6.6.2　Pt 催化剂对于 C_3H_6 和 C_3H_8 氧化的起始温度

催化剂	起始温度/K	
	C_3H_6	C_3H_8
$Pt/H_2SO_4/ZrO_2$	533	458
Pt/ZrO_2	518	528
$Pt/NaOH/ZrO_2$	463	>773
$Pt/H_2SO_4/Al_2O_3$	528	483
Pt/Al_2O_3	493	538
$Pt/NaOH/Al_2O_3$	453	>773

引自 H.-C. Wu, L.-C. Liu, S.-M. Yang, *Appl. Catal. A*, **211**, 159 (2001), p. 163, Table 5。

6.6.2　双功能催化

A. 由丙酮合成甲基异丁基酮

甲基异丁基酮(MIBK)主要用做墨水和树脂的溶剂，也是矿物油脱蜡中一个重要试剂。商业上甲基异丁基酮由丙酮通过三步反应来制备：丙酮的液相醛醇缩合制双丙酮醇(DAA)，酸催化 DAA 脱水制亚异丙基丙酮(MO)，MO 选择性加氢制 MIBK。此三步法的问题是第一步加成反应的热力学平衡值不够理想。

一步合成 MIBK 的方法已被提出。该方法使用负载 Pd 或 Pt 的金属氧化物、离子交换树脂和磷酸锆等双功能催化剂，在 373～433 K 和 10～100 atm 条件下进行。[26-29]例如，在 Pd/MgO-Al_2O_3上，400 psi 和 391 K 时反应 5 h，丙酮的转化率为 38%，MIBK 的选择性为 82%。[26]虽然在丙酮转化率～40%时可获得很高的 MIBK 选择性(>90%)，但缺点是体系的压力很高、操作复杂。

文献报道了低压下一步法合成 MIBK 的研究工作。使用的催化剂是负载金属的固体碱。反应在普通的压力下流动反应器中进行。表 6.6.3 列出了一步法合成 MIBK 的近期报道结果。

表 6.6.3　在双功能催化剂上一步法合成甲基异丁基酮

金　属	载　体	丙酮转化率/%	MIBK 选择性/%	温度/K	参考文献
Pd (0.5 *wt*%)	Na(0.47 *wt*%)-MgO	64～47	50～65	473	30
Pd (0.2 *wt*%)	HT，焙烧	37	68	413	31
Pd (0.9 *wt*%)	SAPO-11	12.0	51.9	473	32

续　表

金　属	载　体	丙酮转化率/%	MIBK选择性/%	温度/K	参考文献
Pd (0.2 *wt*%)	HT，焙烧	35	67	423	33
Pd (0.2 *wt*%)	HT，焙烧	27	74	423	34
Pd (2 *wt*%)	羟基磷灰石	17	66.4	423	35
Pt (0.98 *wt*%)	NaX	7.2	80	613	36
Ni (7.1 *wt*%)	MgO	10～20	60～80	473	37
Ni (10 *wt*%)	Al_2O_3	36	96	373	38
Ni (10 *wt*%)+Co (1 *wt*%)	Al_2O_3	43	97	373	38
Ni (2 *wt*%)	CaO	70～80	60	473	39
Ni (3 *wt*%)	HT，焙烧	44	61	413	31
Ni (10 *wt*%)	HT，焙烧	48	78	373	40
Cu (3.46 *wt*%)	MgO	60～80	60～75	553	41

HT表示水滑石。

图6.6.1为双功能催化剂催化的MIBK合成的反应历程。[42]丙酮在碱性位上发生自缩合形成DAA。DAA脱水生成MO，MO随后在金属位上被选择性加氢直至最终形成MIBK。最重要的是碱性和加氢活性的平衡。副产物取决于碱性/加氢活性的平衡、所使用金属的特性以及反应条件如H_2/丙酮比。以Pd/Na/MgO为例，主要的副产物是双异丁基酮(DIBK)，由MIBK和丙酮进一步缩合形成。[29]对于Ni/MgO，由于Ni对C═O加氢能力强，造成丙酮直接加氢变成2-丙醇。其他的副产物是MO和甲基异丁基甲醇(MIBC)，也观察到少量的均三甲苯和异佛尔酮。为了防止形成过量的2-丙醇和MIBC，催化剂必须对于C═C键加氢选择性高于C═O键加氢。

2-丙醇脱氢可得丙酮，于是开发了由2-丙醇一步合成MIBK的方法。[43,44]催化剂是负载Cu的MgO-Al_2O_3混合氧化物，由共沉淀法得到的Cu-Mg-Al混合氧化物转变而来。氧化物在573 K流动的H_2气氛中还原得到金属Cu。533 K时2-丙醇转化率约为95%，MIBK的产率为27%，其他的产物是丙酮、DIBK和MIBC。由于在2-丙醇脱氢中产生H_2，因而H_2不是必需的反应物。

B. 由丁醛制2-乙基己醛

与MIBK相似，2-乙基己醛可以由丁醛和氢气在双功能催化剂上反应得到。Minachev等研究了碱金属离子交换的X沸石上金属(Pt, Pd, Ph, Ni, Co, Cu)催化的丁醛反应。[45]在这些金属中，Pd选择性最好。在0.5%Pd/NaX上398～423 K时2-乙基己醛的产率为85%～95%，选择性为94%～97%。Ko等也报道了在添加K^+的KX沸石负载Pd催化剂上一步合成2-乙基己醛。[46]423 K时得到高选择性(>93%)，但催化活性随

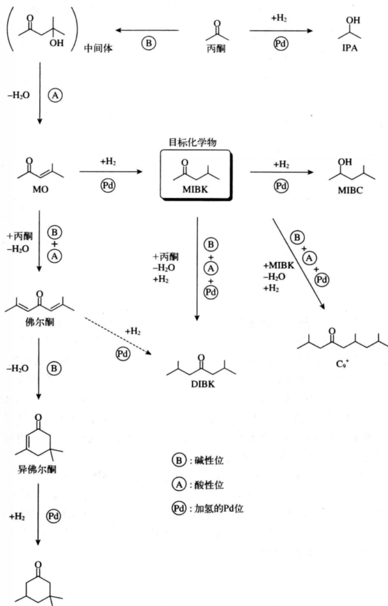


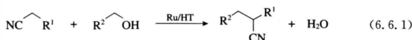
图 6.6.1 双功能催化剂上丙酮与氢气反应历程

引自 N. Das, D. Ticht, R. Drand, P. Graffin, B. Coq, *Catal. Lett.*, **71**, 181 (2001), p. 184, Fig. 3。

反应时间而减小。2-乙基-2-己烯醛和1-丁醇是主要的副产物。负载Pd的Na(4 *wt*%)/SiO_2也被用于丁醛反应。[47] 523 K时可得到高选择性的2-乙基己醛，但活性同样随反应时间而减小。

C. 利用水滑石负载金属物种一锅法合成α-烷基腈

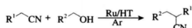
负载Ru的水滑石是氩气气氛中伯醇对腈直接烷基化反应的有效催化剂。[48,49]



(6.6.1)

催化剂由室温下以$RuCl_3 \cdot nH_2O$处理水滑石$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3$得到。催化剂不含氯，Ru物种处于+4氧化态。很多芳基乙腈都可以与醇反应，形成高产率的α-烷基腈，且没有二烷基化产物，见表6.6.4。

表6.6.4　在Ru-水滑石上腈与伯醇的烷基化反应a)



项目	腈	醇	产　物	分离产率/%b)
	NC, R		R, CN	
1	R=H **1a**	EtOH **2a**	R=H	94
2	R=Me	**2a**	R=Me	99
3c)	R=OMe	**2a**	R=OMe	92
4	R=Cl	**2a**	R=Cl	77
5	NC	**2a**	CN	89
6c)	NC, S	**2a**	S, CN	86d)
7	NC, N	**2a**	N, CN	37

续 表

项目	腈	醇	产　物	分离产率/%
8	NC CO$_2$Et **1b**	**2a**	CO$_2$Et CN	痕量
9	NC CN	**2a**	CN CN	痕量
10	**1a**	MeOH	CN	65[d]
11	**1a**	OH	CN	86
12[c]	**1a**	OH	CN	85[d]
13[d]	**1a**	OH	CN	77
14[e],[f]	**1b**	OH	CO$_2$Et CN	痕量[g]

[a] 反应条件：腈(1 mmol)，醇(2 mL)，Ru/HT(0.15 g，Ru：0.0075 mmol)，180℃，20 h，Ar。
[b] 以使用的腈为基准。
[c] 使用 Ru/HT(0.3 g，Ru：0.015 mmol)。
[d] GC 内标法测定。
[e] 使用 2 mL 甲苯和 1.5 mmol 醇。
[f] 在 100℃。
[g] 形成的氰基乙酸苄酯产率为 37%。
引自 K. Motokura，N. Fujita，T. Mizugaki，K. Ebitani，K. Jitsukawa，K. Kaneda，*Chem. Eur. J.*，**12**，8228 (2006)，p. 8232，Table 5。

可能的反应途径见图 6.6.2。α-烷基化由如下连续反应组成：① Ru(IV)催化醇氧化脱氢形成醛；② 碱催化腈与醛的醛醇缩合；③ Ru 物种催化 α,β-不饱和腈加氢；④ α,β-饱和腈的形成。

利用此体系可以一锅法合成 α,α′-二烷基苯基乙腈。[48,49]苯基乙腈与乙醇烷基化反应完成后，加入丙烯腈再在 423 K 反应 1 h，发生碱催化的 Michael 加成，形成产率为 93%的 2-乙基-2-苯基戊二腈。丙烯酸甲酯和丙烯酰胺也是很好的 Michael 受体。Pd 金属负载的水滑石也同样有用。

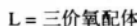


图 6.6.2　由腈和伯醇反应生成 α-烷基腈的反应途径

引自 K. Motokura, N. Fujita, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Eur. J.*, **12**, 8228 (2006), p. 8233, Scheme 4。

$$R^1CH_2CN + R^2CH_2X \xrightarrow{\text{i) Ru, Pd/HT}} [R^2CH_2CH(R^1)CN] \xrightarrow{\text{ii) } CH_2{=}CH\text{-EWG}} R^2CH_2C(R^1)(CN)CH_2CH_2\text{EWG}\quad X = \text{-OH}, =O$$


(6.6.2)

也有报道由 2-氨基苄醇和羰基化合物一锅法合成喹啉。[50]

$$\text{2-氨基苄醇} + R^1COCH_2R^2 \xrightarrow[O_2(1\ \text{atm})]{Ru/HT} \text{2-}R^1\text{-3-}R^2\text{-喹啉}$$


(6.6.3)

反应被认定是在 O_2 气氛中水滑石上 Ru 物种作用下 2-氨基苄醇氧化形成 2-氨基苄醛，随之发生水滑石碱性位催化的与酮的醛醇缩合反应形成喹啉。

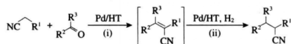
负载在水滑石上的 Pd 金属对于氢气气氛下醛或酮对腈的烷基化非常有效。[49,51] 反应分两步进行。第一步，腈与羰基化合物发生 Knoevenagel 缩合，这里水滑石作为碱催化剂。第二步，缩合产物在氢气中加氢，Pd 组分起加氢催化剂作用。

$$NCCH_2R^1 + R^2COR^3 \xrightarrow[(i)]{Pd/HT} [R^2R^3C{=}C(R^1)CN] \xrightarrow[(ii)]{Pd/HT,\ H_2} R^2CH(R^3)CH(R^1)CN$$


(6.6.4)

很多腈与羰基反应可得到高产率的α-烷基化腈，见表 6.6.5。

表 6.6.5 利用 Pd/水滑石进行腈与羰基化合物的α-烷基化[a]



项目	腈	受体	(ii)的时间/h	产　物	产率/%[b]
1	NC CO_2Et **1**	O **2**	1	CO_2Et CN	98
2	NC CN	**2**	5	CN CN	82
3[c),d)]	NC $CONH_2$	**2**	4	$CONH_2$ CN	95[e)]
4	NC SO_2Ph	**2**	1	SO_2Ph CN	99
5	NC N	**2**	2.5	N CN	99
6[f)]	NC	O_2N O	23	H_2N CN	84
7[c)]	**1**	Cl O	4	CO_2Et CN	87
8	**1**	O	1	CO_2Et CN	99
9	**1**	O	2	CO_2Et CN	98
10	**1**	S O	24	S CO_2Et CN	19
11	**1**	O O	3	O CO_2Et CN	82

续表

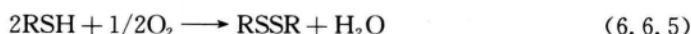
项目	腈	受体	(ii)的时间/h	产　物	产率/%[b]
12[c),g)]	**1**	HCHO	1	CO_2Et CN	91
13	**1**	O	1	CO_2Et CN	85(81)
14	NC CN	O	6.5	CN CN	97(92)

a) (i)：腈(1 mmol)，羰基化合物(1 mmol)，Pd/HT(0.1 g，Pd：0.01 mmol)，甲苯(3 mL)，2 h，80℃，Ar。(ii)：60℃，H_2(1 atm)。
b) GC 内标法测定. 括号内数据是分离产率。
c) 用 DMF(3 mL)作溶剂。
d) (i)：18 h。
e) 用^{1}H NMR 分析。
f) (i)：120℃。
g) 使用30%HCHO 水溶液，(i)：3 h。
引自 K. Motokura, N. Fujita, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 5507 (2005), p. 5508, Table 2。

消炎剂萘丁美酮[4-(6-甲氧基-2-萘)-2-丁酮]由6-甲氧基-2-萘醛与丁烯酮在氢气气氛中负载 Pd 的 MgO 作用下反应得到。[52]反应被认为是6-甲氧基-2-萘醛与丁烯酮发生醛醇缩合，接着缩合产物加氢形成萘丁美酮。333 K 反应 60 min 可得到产率为98%和选择性为100%的萘丁美酮。当使用小晶粒 MgO(3 nm，670 $m^2 \cdot g^{-1}$)时，催化剂会更活泼。Pd 负载在由水滑石焙烧得到的混合氧化物上也表现出催化活性，但活性和选择性都不如 Pd/MgO。

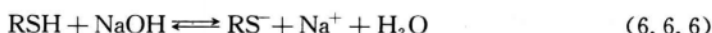
D. 硫醇氧化

硫醇广泛存在于石油产品中。它们会引起恶臭因而会降低最终产品的品质。由于其具有酸性，硫醇对金属有腐蚀性，会危害油品的储存和使用。为了去除硫醇，UOP 发明的 Merox 过程是最常用的方法。[53]该过程中以磺化酞菁钴(S-CoPc)催化硫醇氧化变二硫化物。总的氧化反应为：



$$2RSH + 1/2O_2 \longrightarrow RSSR + H_2O \qquad (6.6.5)$$

这个氧化反应的机理可总结如下[54]：



$$RSH + NaOH \rightleftharpoons RS^- + Na^+ + H_2O \qquad (6.6.6)$$



$$2M^{2+} + O_2 \longrightarrow 2M^{3+} + O_2^{2-} \qquad (6.6.7)$$



$$2RS^- + 2M^{3+} \longrightarrow 2M^{2+} + 2RS\cdot \qquad (6.6.8)$$



$$2RS\cdot \longrightarrow RSSR \qquad (6.6.9)$$



$$O_2^{2-} + H_2O \longrightarrow 2OH^- + 1/2O_2 \qquad (6.6.10)$$

第一步，在碱溶液如 NaOH 水溶液作用下硫醇变成硫醇盐离子，当然，NaOH 的使用带来很多问题，如清理使用完的碱金属溶液的费用。

人们尝试用固体碱代替碱的水溶液。Alcaraz 等在焙烧水滑石得到的 $MgO-Al_2O_3$混合氧化物（Mg/Al＝3）上负载 S－CoPc。[55] 在空速 LHSV＝3 和 5 条件下使用 $MgO-Al_2O_3$混合氧化物负载的 S－CoPc(318 ppm Co)处理含硫醇 149 ppm 的汽油，99％的硫醇被转化为二硫化物。

然而用同样的催化剂处理煤油，催化剂 120 h 后迅速失活。失活的机理被认为有三种：Mg－Al 氧化物再水合变回水滑石，煤油中存在的酸（主要是环烷酸）使碱性位中毒，煤油中重组分的污染。人们开始寻找这些问题的解决之道。用 Mg－Al－Ni 氧化物代替 Mg－Al 氧化物作载体可以避免再水合发生。煤油用氢氧化钠水溶液清洗去除其中的酸性物质。在反应过程中连续注入季铵盐以溶解积聚在表面上的重组分物种。采取所有这些步骤，催化稳定性可以得到改善。

Zhao 和同事们报道利用负载 S－CoPc 的金属氧化物氧化硫醇。[56,57] 在第一个 24 h 里负载 S－CoPc 的 $MgO-ZrO_2$（重量 0.23：1）可以将航空燃料中 99％的硫醇转化为二硫化物（硫的质量分数为 102×10^{-6}）。在接下来的 48 h 中，活性慢慢下降至转化率为 88％。当使用负载 S－CoPc 的 $MgO-Al_2O_3$（MgO 15 *wt*％）为催化剂时，硫醇初始转化率为 98％，在前 200 h 转化率维持在 98％，然后开始慢慢下降，在反应 575 h 为 90％，878 h 为 80％。$MgO-Al_2O_3$的制备方法是用硝酸镁浸渍 $\gamma-Al_2O_3$，随后干燥并在 773 K 焙烧。这种 $MgO-Al_2O_3$性能比由焙烧水滑石得到的 $MgO-Al_2O_3$优越。在这些工作中，航空燃料先用 2％NaOH 溶液洗涤以去除酸性物质，在进入反应器前硫的质量分数已降至 102×10^{-6}。

参考文献

[1] K. Aika, A. Ohya, A. Ozaki, Y. Inoue, I. Yasumori, *J. Catal.*, **92**, 305 (1985).

[2] K. Aika, T. Takano, S. Murata, *J. Catal.*, **136**, 126 (1992).

[3] O. Hinrichsen, F. Rosowski, A. Hornung, M. Muhler, G. Ertl, *J. Catal.*, **165**, 33 (1997).

[4] J. Kubota, K. Aika, *J. Phys. Chem.*, **98**, 11293 (1994).

[5] M. D. Cisneros, J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **141**, 191 (1993).

[6] C. Fishel, R. J. Davis, J. M. Garces, *J. Catal.*, **163**, 148 (1996).

[7] T. Bécue, R. J. Davis, J. M. Garces, *J. Catal.*, **179**, 129 (1998).

[8] C. Besoukhanova, J. Guidot, D. Barthomeuf, M. Breysee, J. B. Bernard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 1595 (1981).

[9] R. J. Davis, E. G. Derouane, *Nature*, **349**, 313 (1991).

[10] R. J. Davis, E. G. Derouane, *J. Catal.*, **132**, 269 (1991).

[11] T. Bécue, F. J. Maldonado-Hodar, A. P. Antunes, J. M. Ribeiro, P. Massiani, M. Kermarec, *J. Catal.*, **181**, 244 (1999).

[12] F. J. Maldonado, T. Bécue, J. M. Silva, M. F. Ribeiro, P. Massiani, M. Kermarec, *J. Catal.*, **195**, 342 (2000).

[13] A. de Mallmann, D. Barthomeuf, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **46**, 429 (1989).

[14] V. B. Kazanki, V. Yu. Borovkov, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **92**, 275 (1995).
[15] V. B. Kazanki, V. Yu. Borovkov, A. J. Serykh, *Catal. Lett.*, **49**, 35 (1993).
[16] Z. Gandao, B. Coq, L. C. de Ménorval, D. Ticht, *Appl. Catal. A*, **147**, 395 (1996).
[17] D. Ticht, M. J. Martínes-Ortiz, D. Francová, C. Gérandin, B. Coq, R. Durand, F. Prinetto, G. Ghiotti, *Appl. Catal. A*, **318**, 170 (2007).
[18] G. S. Lane, J. T. Miller, F. S. Modica, M. K. Barr, *J. Catal.*, **141**, 465 (1993).
[19] A. Phillipou, M. Naderi, N. Pervaiz, J. Rocha, M. W. Anderson, *J. Catal.*, **178**, 174 (1998).
[20] S. B. Waghmode, R. Vetrivel, S. G. Hegde, C. S. Gopinath, S. Sivasanker, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8517 (2003).
[21] A. de Mallmann, D. Barthomeuf, *J. Chim. Phys.*, **87**, 535 (1990).
[22] X. Bai, W. M. H. Sachtler, *Catal. Lett.*, **4**, 319 (1990).
[23] S. Siffert, J.-L. Scmidt, J. Sommer, F. Garin, *J. Catal.*, **184**, 19 (1999).
[24] B. L. Mojet, J. T. Miller, D. E. Ramaker, D. C. Koningsberger, *J. Catal.*, **186**, 373 (1999).
[25] H.-C. Wu, L.-C. Liu, S.-M. Yang, *Appl. Catal. A*, **211**, 159 (2001).
[26] A. A. Nikolopoulos, B. W.-L. Jang, J. J. Spivey, *Appl. Catal. A*, **296**, 128 (2005).
[27] A. Mitschker, R. Wagner, P. M. Lange, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **41**, 61 (1988).
[28] S. Talwalker, S. Mahajani, *Appl. Catal. A*, **302**, 140 (2006).
[29] Y. Onue, Y. Mitsui, S. Akiyama, Y. Izumi, Y. Watanabe, *CHEMTECH*, Jan., p. 36 (1977).
[30] K.-H. Lin, A.-N. Ko, *Appl. Catal. A*, **147**, L259 (1996).
[31] Y. Z. Chen, C. M. Hwang, C. W. Liaw, *Appl. Catal. A*, **169**, 207 (1998).
[32] A.-M. Yang, Y. M. Wu, *Appl. Catal. A*, **192**, 211 (2000).
[33] M. Matrtínez-Ortiz, D. Ticht, P. Gonzalez, B. Coq, *J. Mol. Catal. A*, **201**, 199 (2003).
[34] F. Prinetto, G. Ghiotti, N. Das, D. Ticht, B. Coq, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **140**, 391 (2001).
[35] N. Cheikhi, M. Kacimi, M. Rouimi, M. Ziyad, L. F. Liotta, G. Pantaleo, G. Deganello, *J. Catal.*, **232**, 257 (2005).
[36] L. V. Mattos, F. B. Noronha, J. L. E. Monteiro, *J. Catal.*, **209**, 166 (2002).
[37] L. M. Gandia, M. Montes, *Appl. Catal.*, **101**, L1 (1993).
[38] S. Narayanan, R. Unikrishnan, *Appl. Catal. A*, **145**, 231 (1996).
[39] B.-Y. Coh, J. M. Hur, H.-I. Lee, *Chem. Lett.*, **18**, 583 (1998).
[40] R. Unikrishnan, S. Narayanan, *J. Mol. Catal. A*, **144**, 173 (1999).
[41] C. Chikán, Á. Molnár, K. Balázsik, *J. Catal.*, **184**, 134 (1999).
[42] N. Das, D. Ticht, R. Drand, P. Graffin, B. Coq, *Catal. Lett.*, **71**, 181 (2001).
[43] J. I. Di Cosimo, G. Torres, C. R. Apesteguía, *J. Catal.*, **208**, 114 (2002).
[44] G. Torres, C. R. Apesteguía, J. I. Di Cosimo, *Appl. Catal. A*, **317**, 161 (2007).
[45] Kh. M. Minachev, Yu. I. Isakov, T. A. Isakova, N. ya. Usachev, *Izv. Akad. Nauk SSR. Ser. Khim.*, 299 (1986); (274).
[46] A. N. Ko, C. H. Hu, Y. T. Yeh, *Catal. Lett.*, **54**, 207 (1998).
[47] F. King, G. J. Kelly, *Catal. Today*, **73**, 75 (2002).
[48] K. Motokura, D. Nishimura, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5662 (2004).
[49] K. Motokura, N. Fujita, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Eur. J.*, **12**, 8228 (2006).

[50] K. Motokura, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 6029 (2004).
[51] K. Motokura, N. Fujita, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 5507 (2005).
[52] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. Mifsud, *J. Catal.*, **247**, 223 (2007).
[53] B. Basu, S. Satapathy, A. K. Bhatnagar, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **35**, 571(1993).
[54] T. Wallace, A. Schriesheim, H. Hurwitz, M. Glaser, *Ind. Eng. Chem.*, *Prod. Rev. Dev.*, **3**, 237 (1964).
[55] J. J. Alcaraz, B. J. Arena, R. D. Gillespie, J. S. Holmgren, *Catal. Today*, **43**, 89 (1998).
[56] D. Jiang, G. Pan, B. Zhao, G. Ran, Y. Xie, E. Min, *Appl. Catal. A*, **201**, 169 (2000).
[57] D. Jiang, B. Zhao, Y. Xie, G. Pan, G. Ran, E. Min, *Appl. Catal. A*, **219**, 69 (2001).